

Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах

Б.Н.Лукьянов

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–8269*

Рассмотрены основные каталитические процессы получения водорода из метанола. Проанализированы различные схемы топливных процессоров производства водорода для стационарных, мобильных и портативных энергоустановок на базе топливных элементов. Основное внимание уделено конструкции каталитических реакторов топливных процессоров и современному состоянию разработок катализаторов конверсии метанола, паровой конверсии монооксида углерода и селективного окисления монооксида углерода. Оценены перспективы использования метанола в бортовых топливных процессорах.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1065
II. Каталитические процессы получения водорода и реакторы конверсии метанола	1066
III. Катализаторы получения водорода из метанола	1078
IV. Заключение	1084

I. Введение

Каталитическое производство водорода из метанола перспективно для производства электроэнергии с помощью топливных элементов (ТЭ).¹ Современные топливные элементы обладают в 20 раз большей плотностью энергии, чем самые эффективные литий-ионные батареи. Энергетическая эффективность (ЭЭ) твердооксидных ТЭ (включая утилизацию тепла) свыше 70–80% (при сжигании топлива ЭЭ равна 30–37%), а для транспорта с использованием ТЭ с протонообменной мембраной ЭЭ достигает 40–50% (для двигателей внутреннего сгорания ЭЭ составляет 20–35%). Интерес к использованию метанола в качестве источника водорода для генерирования энергии обусловлен его преимуществами по сравнению с чистым водородом и другими топливами: более высокие плотность энергии и скорость получения водорода, удобство транспортировки и хранения, экономическая выгода и безопасность. Водород трудно перевозить и хранить. Для сохранения водорода в жидком состоянии нужны низкая температура и высокое давление. Использование гидридов не очень эффективно, поскольку содержание водо-

рода в них не превышает 8%, велик вес единицы запасающего, низка энергетическая плотность, механизм извлечения H_2 пассивный и высока цена.^{2–4} Запасание водорода в наноструктурированном углероде пока далеко от практического применения.⁵ Компромиссным решением является сжатый водород, который уже используется в некоторых автомобилях. Трудности, связанные с хранением газов, привели к активным исследованиям, направленным на получение водорода из более легких в обращении жидких топлив. Получать водород электролизом воды очень дорого, и сегодня в мире таким способом добывают всего 4% водорода. В четыре раза дешевле получать водород химическим путем, например окислением природного газа в синтез-газ. Источником водорода могут быть другие химические соединения. В портативной технике британская исследовательская компания QinetiQ использовала для этих целей амминборан NH_3BH_3 . Но главным претендентом остается метанол. Из него получается водород при меньшей температуре, чем из других органических соединений. Для конверсии метанола требуется температура 250–300°C в отличие от 800–900°C, необходимых для конверсии бензина. Метанол имеет высокое отношение H : C, что обеспечивает наименьшее образование сажи по сравнению с другими соединениями. Метанол не содержит серы и может быть получен из возобновляемых сырьевых источников. Он легко хранится. Заметим, что процессы конверсии метанола сегодня наиболее изучены.

Водород из метанола для топливного элемента транспортного средства или стационарной энергоустановки получают с помощью топливного процессора (ТП). Естественно, транспортное средство становится более сложным, и для

Б.Н.Лукьянов. Кандидат химических наук, научный сотрудник консультационного сектора ИК СО РАН.

Телефон: (383) 330–8210, e-mail: lukjanov@catalysis.nsk.su

Область научных интересов: промышленный катализ, математическое моделирование.

Дата поступления 28 февраля 2007 г.

старта требуется время прогрева. Для решения проблемы немедленного старта таких автомобилей в течение первых минут используется энергия аккумулятора. Производство водорода на борту осуществляют с помощью конверсии метанола в аппаратах ТП. Этот процесс не является прямым окислением метанола в ТЭ. Идея использовать метанол без конверсии реализована в настоящее время в прямометанольных топливных элементах. При этом метанол и вода преобразуются в водород и CO_2 непосредственно на электроде ТЭ. Данная технология активно коммерциализируется на рынке портативной персональной электроники. Метанол для этих целей выпускается в маленьких картриджах, и, например, мобильный телефон с таким картриджем может работать в течение месяца.

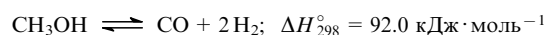
Интенсивно ведутся разработки реакторов и катализаторов конверсии метанола для стационарных, мобильных и портативных энергетических установок и устройств на базе топливных элементов. Целью настоящего обзора является обсуждение современного состояния этих разработок, а также критический анализ перспективы использования метанола в водородной энергетике.

II. Каталитические процессы получения водорода и реакторы конверсии метанола

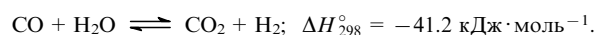
1. Общие принципы

Водород из метанола может быть извлечен посредством четырех различных процессов.^{6–10}

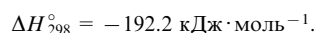
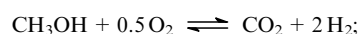
1. Разложение метанола (РМ) в отсутствие воды и кислорода на монооксид углерода и водород



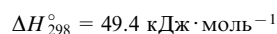
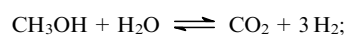
с последующей прямой реакцией паровой конверсии монооксида углерода (ПКМУ)



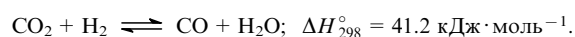
2. Парциальное окисление метанола (ПОМ) в присутствии только кислорода



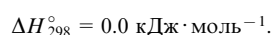
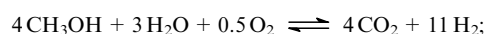
3. Паровая конверсия метанола (ПКМ) в присутствии только паров воды



с последующей реакцией, обратной паровой конверсии монооксида углерода, до установления равновесия

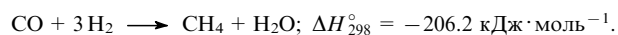


4. Автотермическая конверсия метанола (АКМ) в присутствии паров воды и кислорода (парокислородная или комбинированная конверсия)

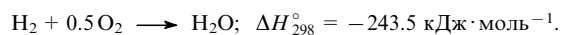


Процессы разложения и паровой конверсии метанола являются эндотермическими, реакция паровой конверсии монооксида углерода и парциальное окисление метанола — экзотермическими, а автотермическая конверсия метанола протекает с нулевой энтальпией. Разложение метанола на CO и H_2 интенсивно изучалось многими исследователями, так как синтез-газ, полученный из метанола, почти на 60% эффективнее бензина и на 34% — обычного метанола.¹¹ Выбор процесса получения водорода из метанола является решающим при разработке реакторов конверсии и катализаторов. Например, для транспорта наиболее подходящим выглядит процесс ПКМ, в котором по стехиометрии количество получаемого водорода максимально (3 моль H_2 из 1 моль MeOH) и превышает количество водорода в самом метаноле (2 моль). Однако из-за экзотермичности ПОМ оказывается более энергетически выгодным по сравнению с ПКМ, хотя по стехиометрии дает только 2 моль H_2 из 1 моль MeOH .¹² Автотермическая конверсия метанола — наиболее удобный способ получения водорода на борту.^{6, 7, 9, 13} В АКМ смесь метанола, воды и воздуха проходит через каталитический слой. Соотношение этих трех реагентов может быть подобрано так, что общая реакция будет термически нейтральной или слабо экзотермической. Преимущества АКМ следующие: 1) реакция протекает при более низкой температуре, чем в случае ПКМ; 2) так как тепло для реакции АКМ подводится *in situ* за счет экзотермической реакции ПОМ, то не нужен подвод тепла извне; 3) быстрый старт ТП; 4) слабая экзотермичность реакции позволяет избежать «горячей точки», обычно появляющейся в ПОМ; 5) в реакции образуется H_2 с очень низким содержанием CO по сравнению с вариантом ПКМ; 6) в оптимальных условиях из 1 моль MeOH получается ~ 3 моль H_2 ; 7) общая цена ТП может быть минимальной.

Монооксид углерода является побочным продуктом процессов РМ и ПКМ, который отравляет платиновый анод топливного элемента. Реакция паровой конверсии монооксида углерода обеспечивает содержание CO до 0.5 об.% (5000 млн⁻¹) в выходном газе ПКМ, однако для ТЭ с протоннообменной мембраной требуется понизить этот уровень до 10 млн⁻¹. Для этого необходимы дополнительные стадии очистки газа конверсии (риформата) путем селективного окисления CO или метанирования:



При избирательном окислении CO часть полученного водорода также окисляется



Равновесные газовые составы перечисленных процессов в предпочтительном температурном интервале 200–300°C при различных давлениях и оптимальных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ и $\text{O}_2:\text{MeOH}$ достаточно хорошо рассчитаны и подтверждены экспериментально на различных катализаторах. Например, расчетный состав конечной смеси при паровой конверсии метанола с учетом ПКМУ и селективного окисления CO при 0.3 МПа и 223°C следующий (об.%): H_2 61.8, CO_2 21.1, H_2O 14.1 и N_2 3.0 (см.¹⁴).

2. Технологические схемы и аппараты метанольного топливного процессора

а. Прямое окисление метанола в топливном элементе

До сих пор прямометанольные ТЭ (DMFC) являлись единственным вариантом электроснабжения портативных устройств, но в последнее время их также стали активно использовать для транспорта и стационарных энергетических установок (ЭУ). Непосредственная конверсия метанола с генерированием электричества осуществляется при температуре до 150°C. Наиболее обещающим применением DMFC является замена ими Li-ионных батарей. Достижения в области разработки и усовершенствования DMFC обобщены в обзорах^{15,16}; в рамки настоящего обзора эта тема не входит.

б. Непрямое окисление метанола в топливном элементе

Основное назначение топливного процессора состоит в получении водорода из углеводородного топлива для дальнейшего его использования в топливном элементе. Тип и функционирование ТП зависит от типа топливного элемента и его применения. Мы ограничимся рассмотрением ТП только для низкотемпературных ТЭ с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), работающих при температуре не выше 100°С.

Среди низкотемпературных метанольных топливных процессоров наиболее разработаны бортовые топливные процессоры (БТП) для транспортных средств.^{17–19} Они практически не отличаются от схем ТП для энергетических установок и высокотемпературных бензиновых ТП. Различия заключаются в габаритах и времени пуска аппаратов — для транспортных средств необходимы предельно компактные и быстро стартующие реакторы, тогда как для ЭУ допустимы любые габариты аппаратов ТП с пониженными переходными характеристиками. Другой отличительной особенностью схем ТП для транспортных средств является способ конверсии энергоносителя: наиболее предпочтительна для них автотермическая конверсия. Несмотря на то что паровая конверсия метанола дает $\sim 70\text{--}80$ об.% H_2 , а парциальное окисление — $\sim 35\text{--}45$ об.% H_2 (из-за чего снижается кпд топливного элемента), низкий отклик ПКМ на переходные режимы диктует использование на транспортном средстве АКМ.¹⁸ Основные аппараты схемы ТП показаны на рис. 1.

Узел подготовки топливной смеси состоит из емкости для хранения метанола, который после смешения с водой поступает в испаритель топлива и затем подогревается газами, поступающими из горелки — дожигателя отходящих из ПОМТЭ водородсодержащих анодных газов. Этот же дожигатель обеспечивает теплом реактор паровой конверсии метанола. Смесь паров воды и метанола из испарителя поступает в рекуперативный противоточный теплообменник, расположенный после реактора паровой конверсии, и затем подается в реактор паровой конверсии. В результате паровой конверсии метанола образуется синтез-газ, который через рекуперативный теплообменник поступает в реактор низкотемпературной паровой конверсии монооксида углерода. Перед реактором селективного окисления СО в водородсодержащий газ (риформат) подается воздух для окислительной конверсии СО. Реакторы низкотемпературной паровой конверсии СО и селективного окисления СО функционально предназначены для уменьшения концентрации монооксида углерода в водородсодержащем газе до уровня

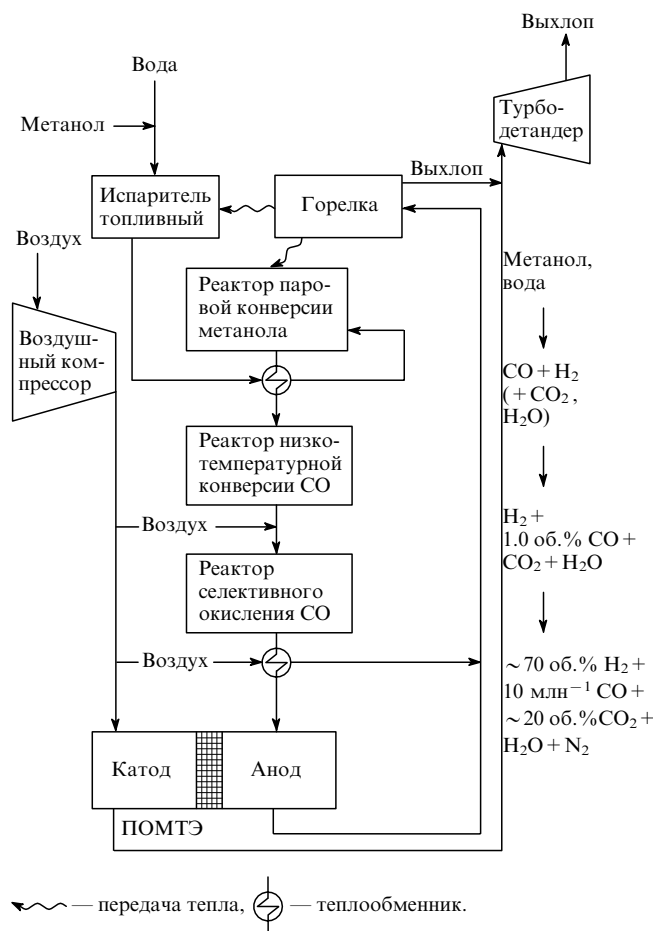


Рис. 1. Принципиальная схема бортового топливного процессора с получением водорода паровой конверсией метанола и электричества в топливном элементе с протонообменной мембраной.¹⁷

10 млн⁻¹, что необходимо для работы ПОМТЭ. В некоторых схемах ТП вместо реактора селективного окисления СО используется абсорбер со сдвигом давления (pressure swing absorber). В схеме, приведенной на рис. 1, воздух от компрессора подается в реактор селективного окисления СО (PROX), в катодную ячейку ПОМТЭ и в дожигатель анодных газов, после которого смесь отработанных газов поступает в турбодетандер и выбрасывается в атмосферу.

Из сказанного выше следует, что технологическая схема метанольного топливного процессора является многостадийной. Она включает в себя реакторы, в которых протекают различные химические реакции с разными катализаторами и с разными термическими режимами работы. Эта схема (процессный ряд, process train) отражает начальный этап разработки топливных процессоров; она была предназначена строго для одного вида топлива. По данной схеме в Китае недавно был разработан метанольный автотермический топливный процессор мощностью 75 кВт: он состоял из реактора АКМ, реактора ПКМУ и реактора селективного окисления CO .²⁰ Следующим этапом стали разработки мультитопливных процессоров, гибко перестраиваемых под любой тип углеводородного сырья от метана до легких нефтяных газойлей. В последнее время наметилась тенденция перехода от многоаппаратного топливного процессора к компактному одноаппаратному. Данное направление свя-

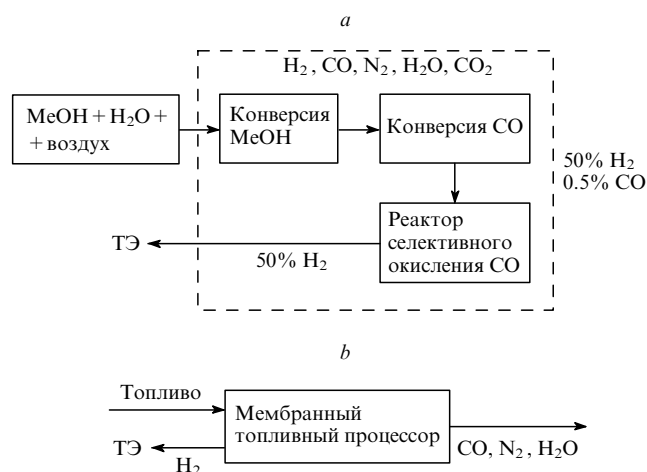


Рис. 2. Блок-схемы традиционного (a) и мембранного (b) топливных процессоров получения водорода для топливного элемента.

Штриховой линией выделены аппараты традиционного ТП, которые в мембранном ТП заменяет один реактор.

зано с применением мембранной технологии, с помощью которой в одном реакторе удастся проводить конверсию топлива с одновременным (в одну стадию) извлечением водорода. В этом варианте реактор можно называть топливным процессором. Такие реакторы-процессоры наиболее интенсивно разрабатываются для транспортных средств.²¹ Схемы традиционного и мембранного топливных процессоров показаны на рис. 2.

Одноаппаратный микромасштабный топливный процессор второго поколения для снабжения энергией микроэлектронных устройств с термической эффективностью 33% описан в работе²². Метанольный ТП объемом 0.2 см³ и массой < 1 г состоит из каталитической камеры сгорания объемом 5 мм³, реактора объемом 50 мм³, реактора метанирования для извлечения СО и производит 3.55 см³ H₂ в минуту. Энергетическая плотность метанола (~5.6 кВт·кг⁻¹) значительно выше (почти в 47 раз), чем у литий-ионной батареи (~0.12 кВт·кг⁻¹). Даже при невысокой эффективности преобразования метанола в электричество (вплоть до 5%) этот вариант энергоснабжения выгоднее батарейного.

Автотермический микроканальный метанольный ТП в виде одного аппарата, состоящего из топливного испарителя, теплообменника, реактора и каталитической камеры сгорания, предложен в работе²³. Подробнее этот аппарат-процессор обсуждается далее в разделе II.3.г.

Рассмотренные выше схемы ТП включают все каталитические стадии генерирования водорода из метанола. За последние два десятилетия они практически не изменились, хотя недавно сообщалось,²⁴ что реализован вариант интегрированного ТП без стадии извлечения СО в реакторе ПКМУ (РОХ-реактор). Компактный интегрированный топливный процессор состоял из пластинчато-ребристого (plate-fin) реактора и многостадийного реактора селективного окисления монооксида углерода (PROX-реактор). Микроструктурированный ТП, включающий каталитическую камеру сгорания, теплообменники, реактор ПКМ и PROX-реактор (также без РОХ-реактора), приведен в

работе²⁵. Этот вариант ТП значительно удешевляет процесс генерирования водорода. При повышенных давлениях (вплоть до 4.5 МПа) в паровой конверсии метанола не требуется изменения схемы ТП, хотя необходимо решить проблему «холодной точки» в начале каталитического слоя реактора.²⁶ Так как вес и объем аппаратов ТП определяет области их практического использования, важно заранее определить их технические характеристики. Моделирование ТП позволяет решить эту проблему.^{27–29}

3. Реакторы конверсии метанола

а. Традиционные реакторы паровой конверсии метанола с неподвижным слоем катализатора

Традиционные аппараты конверсии углеводородного топлива обычно выполняются в виде реакторов с неподвижным слоем катализатора. Основной реактор ТП — реактор конверсии метанола — стали интенсивно разрабатывать с 1990 г., главным образом для транспортных средств на базе низкотемпературных топливных элементов. Обзор патентной информации показал, что все изготовители метанольных реакторов стремились сделать их компактными, имеющими малый вес, с хорошими динамическими свойствами и достаточным ресурсом работы. Не имея возможности привести полные характеристики запатентованных реакторов, перечислим ссылки на обнаруженные патенты, начиная с 1999 г.

Реактор	Ссылки
Метанольный реактор парциального окисления	30
Компактный мультитопливный реактор	31
Каталитический реактор ПКМ	32
Мембранный реактор ПКМ	33
Монолитный реактор АКМ	34
Метанольный реактор с аппаратом сдвига давления и температуры	35
Метанольный реактор АКМ	36
Реакторы каталитического пиролиза MeOH и реакции ПКМУ	37
Реактор ПКМ, сопряженный по теплу через теплопроводящую стенку с реактором окисления СО	38
Интегрированный по теплу двухстадийный реактор ПКМ	39
Реактор конверсии MeOH и Me ₂ O с тонкой пористой лентой, покрытой Cu—Zn-катализатором, и секцией окисления СО с лентой, покрытой Pt—Ru-катализатором, с гофрированными ребрами между каталитическими лентами	40
Реактор ПКМ, реакторы окисления СО, каталитическая камера сгорания	41
Метанольный реактор с аппаратом сдвига давления и каталитической камерой сгорания	42
Реакторы с катализаторами парциального окисления MeOH (Fe ₂ O ₃ или SnO ₂ на MoO ₃) разложения MeOH (благородные металлы на пористых металлических оксидах) паровой конверсии формальдегида (Cu—ZnO на пористых металлических оксидах)	43
Реактор ПКМ, сопряженный по теплу с реактором ПКМУ, с противотоком потоков реактора ПКМ и каталитической горелки	44

Реактор	Ссылки
Реактор ПКМ с Cu-катализатором в виде тонких металлических проволок с удельной поверхностью $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ или с фольгой толщиной 20–50 мкм и с нагревателем в зоне конверсии	45
Реактор ПКМ с электрическим запуском через токопроводящий слой катализатора	46
Метанольный реактор АКМ	47
Реактор ПКМ, сопряженный по теплу с реактором ПОМ, с двухслойным катализатором	48
Реактор ПКМ с теплоснабжением из каталитической камеры сгорания, вокруг которой расположен катализатор конверсии	49
Реактор ПКМ с мембранным извлечением водорода	50
Компактный реактор ПКМ с внутренней цилиндрической нагревательной камерой и с мембранным извлечением водорода	51
Компактный, легкий реактор АКМ с пеномонолитным цилиндрическим катализатором	52
Реактор ПКМ с теплоснабжением из каталитической горелки	53
Реактор АКМ с вводом кислородосодержащего газа в каталитический слой через пористые трубки	54

Как видно из приведенного перечня запатентованных аппаратов, наибольшее распространение получили интегрированные реакторы, сопряженные по теплу с реактором парциального окисления метанола или парового окисления монооксида углерода.

Компактный метанольный реактор (КОМР) мощностью 50 кВт по низшей теплоте сгорания H_2 для легкого грузового транспортного средства испытывали авторы работ^{55–58}. Для тестовых испытаний КОМР, в котором на катализаторе $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ проводилась паровая конверсия MeOH , была сконструирована⁵⁷ каталитическая горелка в виде шести полых керамических цилиндров диаметром 80 мм и высотой 212 мм. Внутри цилиндра метанол смешивался с воздухом. Эта смесь выходила на внешнюю сторону цилиндра, где помещалась металлическая сетка с нанесенным активным слоем катализатора ($40 \text{ г Pt} \cdot \text{м}^{-2}$, толщина 0.52 мм). Горелка помещалась под КОМР и обеспечивала в номинальном режиме тепловую мощность 16 кВт. Расчеты и испытания показали, что КОМР весом 130 кг нагревался горелкой за 22 мин. Для тестовых испытаний КОМР был выполнен в виде отдельной реакционной трубы (длина 25 см, диаметр 12.2 мм, загрузка $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора 35.5 г).⁵⁶ Он показал удельную производительность по водороду $7.87 \text{ н. м}^3 \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ при конверсии метанола 95% и температуре 280°C . При повышении давления в КОМР до 2.1 МПа и применении Pd-мембраны для извлечения водорода конверсия MeOH составила 86%, что ниже теоретической величины (99.2%). В работе⁵⁸ испытывали такой же КОМР в виде четырех каталитических трубок с различной загрузкой катализатора (10, 17, 25 или 50% от объема реактора). Ресурсные испытания в течение более 700 ч показали значительное снижение активности катализатора при загрузке 10%, которое было объяснено потерей 3.5–6.5 мг активного компонента в час. Для более высоких загрузок катализатора снижение его активности было меньше, а при загрузке 50% ее вообще не наблюдали. Таким образом было определено необходимое количество катализатора в КОМР, чтобы обеспечить ресурс его работы в течение 6000 ч. Кроме того, испытания показали, что для транспортной системы с

топливным элементом с протонообменной мембраной электрической мощностью 400 Вт при эффективности системы 42% и теоретической производительности по водороду $5.2 \text{ н. м}^3 \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ требуется 63 г катализатора конверсии метанола.

Компактный метанольный реактор мощностью 5 кВт с неподвижным слоем катализатора, выполненный в виде единого аппарата с четырьмя модулями (каталитическая камера сжигания, испаритель, реактор ПКМ, реактор ПКМУ), описан в работе⁵⁹. Реактор снабжался теплом от реакции каталитического окисления жидкого MeOH , предварительно распыленного на входе в слой катализатора. В смесь MeOH и воды, приготовленную в отдельной камере, подавался кислород в соотношении $\text{O}_2 : \text{MeOH} = 0.15$, и эта смесь подвергалась автотермической конверсии. Время запуска реактора составляло 4–6 мин; при сокращении его путем увеличения соотношения $\text{O}_2 : \text{MeOH}$ резко возрастала концентрация CO .

Реактор АКМ с неподвижным слоем катализатора и продольным распределением воздуха в слое с помощью пористых керамических мембран представлен в работе⁶⁰. Такой способ ввода окислителя (рис. 3) позволил ограничить температуру в слое (не выше 300°C), что важно для сохранения активности и продолжительности работы Cu-ZnO -катализатора. Продемонстрирована стабильность процесса АКМ при давлении 0.18–0.5 МПа с уровнем CO 0.4 об.% в течение более 50 ч. Экспериментальные данные хорошо описаны с помощью кинетической модели^{26, 27} в предположении, что скорость окислительных реакций лимитируется подводом кислорода.

Компактный реакторный блок для метанольного топливного процессора (Hot Spot Methanol Processor, HS) мощ-

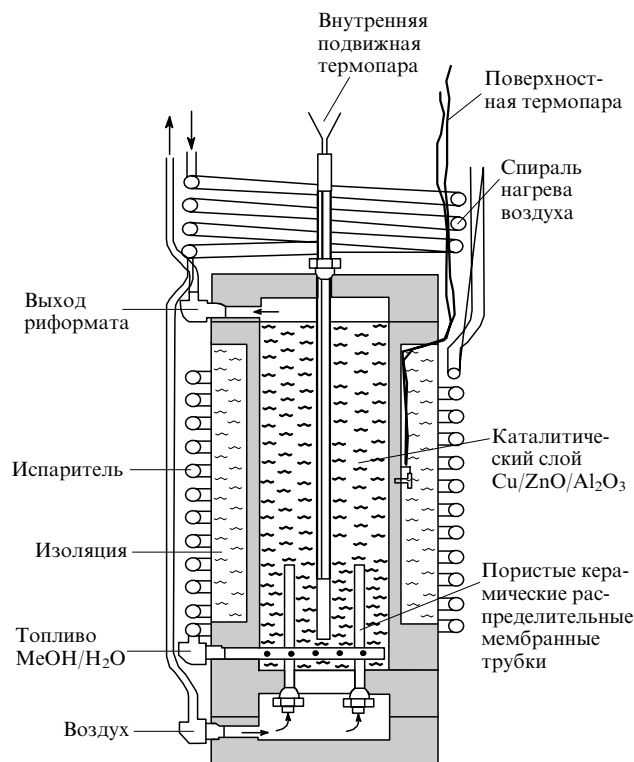


Рис. 3. Схема адиабатического автотермического реактора конверсии метанола.⁶⁰

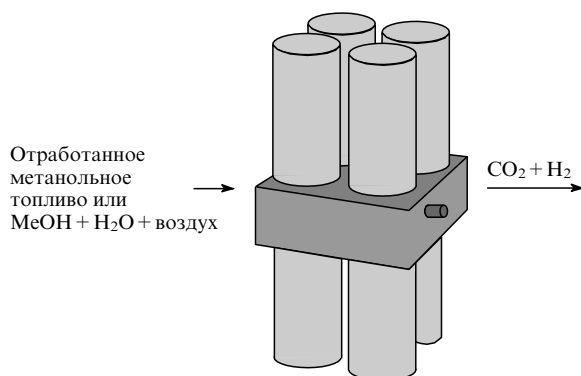


Рис. 4. Топливный процессор Hot Spot с восемью реакторами с общей производительностью по водороду $6000 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.⁶²).

ностью 6 кВт, объемом 6 л и общим весом 8.8 кг предложен в работах ^{61,62}. Процесс конверсии метанола в нем осуществляется сочетанием экзотермического парциального окисления и эндотермической паровой конверсии. Этот блок состоит из базовой секции (коллектора) и восьми реакторов АКМ. По четыре реактора крепятся сверху и снизу коллектора параллельно друг другу (рис. 4). Принцип работы реакторного блока следующий. На режиме запуска в базовую секцию через инжекторы распылялся жидкий метанол и воздух с избытком 20%. Метанол на катализаторе окислялся воздухом с выделением тепла, через 25 с базовая секция разогревалась до 600°C , и избыток воздуха устранился через 100 с. В базовую секцию впрыскивалась смесь метанола, воды и воздуха с заданным расходом, смесь одинаково распределялась в каждый реактор, где на мультикомпонентном катализаторе из благородных металлов на металлическом оксиде протекал процесс автотермической конверсии. Поддержание температуры в базовой секции в стационарном режиме осуществлялось за счет тепла, выделяющегося при окислении водородсодержащего анодного газа в дожигателе и продувке им базовой секции. Главная особенность реакторного блока — модульная конструкция. Каждый реактор конверсии имел мощность 0.75 кВт, объем 245 см^3 , производил $750 \text{ л} \text{ H}_2 \cdot \text{ч}^{-1}$, плотность энергии $3 \text{ кВт} \cdot \text{л}^{-1}$. HS-Процессор включал в себя реактор очистки от CO (с 2 об.% до 10 млн⁻¹) мощностью 18 кВт, в котором потреблялось до 6% произведенного водорода. Объем последнего реактора составлял ~20% объема всего процессора.

б. Пластинчато-ребристые и петлевые пластинчатые реакторы

Прототип пластинчато-ребристого метанольного реактора (ПРМР) с тепловым сопряжением через ребра из алюминия предложен в работе ⁶³. В реакторе АКМ был использован пластинчатый $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатор, а для каталитического окисления — пластинчатый $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатор. При исследовании данного реактора (P1) и сравнении с реактором с неподвижным (насыпным) слоем катализатора (P2) получены следующие результаты:⁶⁴

Время запуска, мин		Объем катализатора, см ³		Общий коэффициент теплопереноса, Вт·м ⁻² ·К ⁻¹	
P1	P2	P1	P2	P1	P2
12	42	42	375	20.2	1.3

Как видно из приведенных данных, пластинчато-ребристый метанольный реактор имеет целый ряд преимуществ (уменьшение размера, массы и времени запуска) по сравнению с традиционным аппаратом. Усовершенствованная конструкция ПРМР описана в работах ^{24,64}.

Отдельная ячейка ПРМР состоит из камеры конверсии, двух камер испарения и двух камер каталитического окисления (рис. 5). Водород с помощью двух распределителей подается в камеры сжигания. Это обеспечивает равномерность газораспределения и позволяет избежать разогрева на входе. Камера конверсии была заполнена промышленным $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатором (диаметр зерна $0.44\text{--}0.68 \text{ мм}$), а в камере сгорания использовали катализатор $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (диаметр зерна 1 мм). Катализатор конверсии восстанавливали восстановительным газом (3 об.% $\text{H}_2 + \text{N}_2$), поднимая температуру со скоростью

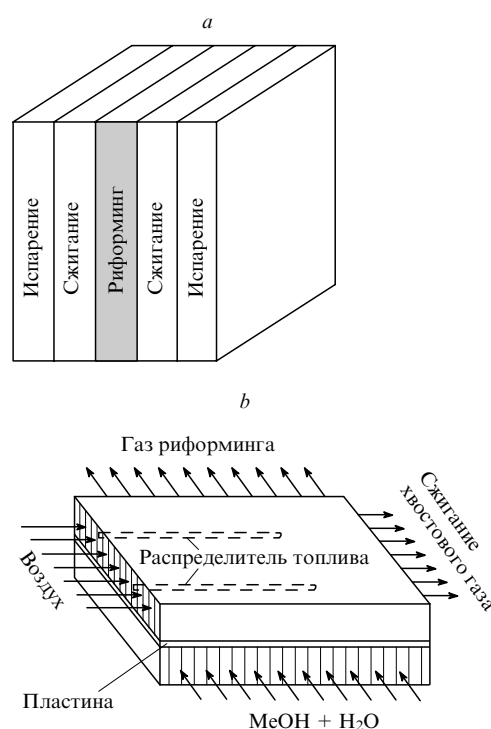


Рис. 5. Конструкция пластинчато-ребристого метанольного реактора с тепловым сопряжением через ребра из алюминия.⁶³ *a* — схема ячейки с двумя испарительными секциями и тепловым сопряжением секции паровой конверсии MeOH с двумя секциями каталитического сжигания, *b* — схема перекрестных потоков в ячейке реактора.

4 град·мин⁻¹ от 25 до 300°C. Описанный реактор был дополнен четырьмя реакторами селективного окисления СО (т.е. ТП был выполнен без самого большого по объему и весу реактора ПКМУ), что позволило снизить содержание СО до 50 млн⁻¹. Реактор обеспечивал конверсию метанола ~95% стабильно в течение 1000 ч при концентрации СО 1.2–1.5 об.% с тепловой эффективностью (отношением низшей теплоты сгорания полученного водорода к низшей теплоте сгорания топлива) 75%. Топливный процессор с ПРМР имел габариты 680 × 500 × 400 мм; путем увеличения линейного размера и числа ячеек можно достичь требуемой мощности.

Компактный петлевой пластинчатый реактор с единой зоной для испарения метанола, его паровой конверсии и паровой конверсии СО, сопряженный по теплу через стенку с зоной сжигания анодного водородсодержащего газа ПОМТЭ, предложен в работе⁶⁵ (рис. 6). В этом реакторе на стороне риформинга осуществляется испарение смеси метанола и воды с перегревом их паров на инертной насадке. Далее по ходу движения потока на катализаторе риформинга проводится паровая конверсия метанола, а затем на другом катализаторе идет паровая конверсия СО. Тепло для конверсии метанола получают за счет передачи через стенку реактора тепла, выделяющегося при окислении водорода (водородсодержащего анодного газа ПОМТЭ) на стороне сжигания. Водород подают в несколько точек по длине реактора в зоне окисления, где нанесен катализатор сжигания. Воздух в зоне окисления подается противоточно относительно движения метанола и воды на стороне риформинга. Это дает возможность наряду с передачей тепла для проведения эндотермической конверсии метанола осуществить съем тепла паровой конверсии СО, которое используется

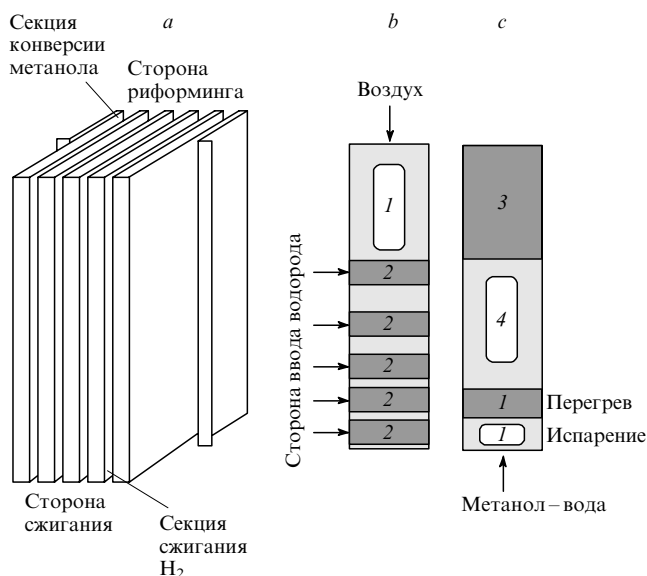


Рис. 6. Компактный петлевой пластинчатый реактор с единой зоной для испарения метанола, его паровой конверсии и паровой конверсии СО, сопряженный по теплу через стенку с зоной сжигания.⁶⁵

a — расположение секций, *b* — расположение катализатора в секции сжигания H₂, *c* — расположение катализатора в секции конверсии метанола; 1 — инертный распределитель, 2 — катализатор, 3 — катализатор паровой конверсии СО, 4 — катализатор риформинга.

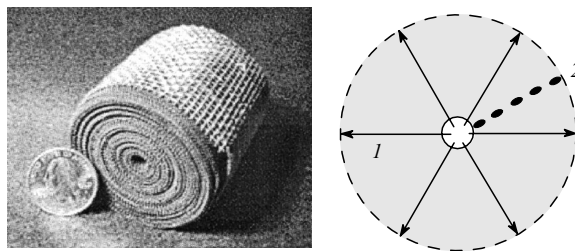


Рис. 7. Радиальный микрореактор.⁶⁶

1 — радиальный газовый поток, 2 — расположение термопар и места отбора проб.

для предварительного подогрева воздушно-водородной смеси. Реактор тепловой мощностью 10 кВт состоял из 16 каналов конверсии, 17 каналов окисления, имел длину 0.6 м, обеспечивал конверсию метанола 90% при содержании СО на уровне 3 об.% с выходом водорода 72.1%. Тепловое управление реактором заданным распределением катализатора окисления, эффективное сопряжение через стенку и компактное расположение реакционных зон конверсии и реакции ПКМУ являются несомненными достоинствами реактора. Для снижения уровня СО (< 10 млн⁻¹) реактор требуется дополнить аппаратом для селективного окисления СО.

Новый радиальный каталитический реактор АКМ (Microlith) испытан в работе⁶⁶. Реактор был выполнен в виде каталитического рулона (длина 5 см, внешний диаметр 5 см, объем ~100 см³), помещенного между двумя фланцами на краях, чтобы обеспечить хорошее уплотнение и извлечение прошедшего вокруг рулона потока (рис. 7). Смесь MeOH + O₂ + H₂O (MeOH : O₂ = 0.27; MeOH : H₂O = 0.5; скорость подачи MeOH 16 г·мин⁻¹) вводилась через узкую трубу в центральную часть реактора, где катализатором служит Pt/Al₂O₃. Показано, что по производительности по H₂ реактор мог обеспечить плотность мощности 425 кВт·л⁻¹, но при высоком уровне СО. Снизив концентрацию H₂ в риформате до 50 об.%, удалось снизить уровень СО до значения 1.2 об.%, приемлемого для реактора PROX, но при этом плотность мощности снизилась до 4.6 кВт·л⁻¹. Термическая эффективность процесса превышала 80%. Реактор работал в таком режиме 50 ч без снижения активности катализатора.

в. Реакторы с мембранным извлечением водорода

В последние годы реакторы с мембранным извлечением водорода являются объектом наиболее интенсивных разработок и исследований среди реакторов ТП.⁶⁷ Каталитический мембранный реактор (КМЕМР) — это мембранный реактор, в котором каталитическая функция мембраны устроена и выполняется только извлечение водорода из газа конверсии. Конверсия происходит отдельно на катализаторе в зоне реакции, а целевой продукт — водород — выводится через мембрану в зону проницаемости. Водород, получаемый *in situ* при конверсии углеводородных топлив в КМЕМР, используется в топливном элементе. Мембранный модуль может быть совмещен с зоной конверсии или находиться вне реактора. В первом случае удастся достичь конверсии исходного топлива выше термодинамически определенной за счет сдвига равновесия целевой реакции вправо, а во втором случае конверсия оказывается не выше равновесной. Метанольные реакторы из-за невысокой температуры процессов

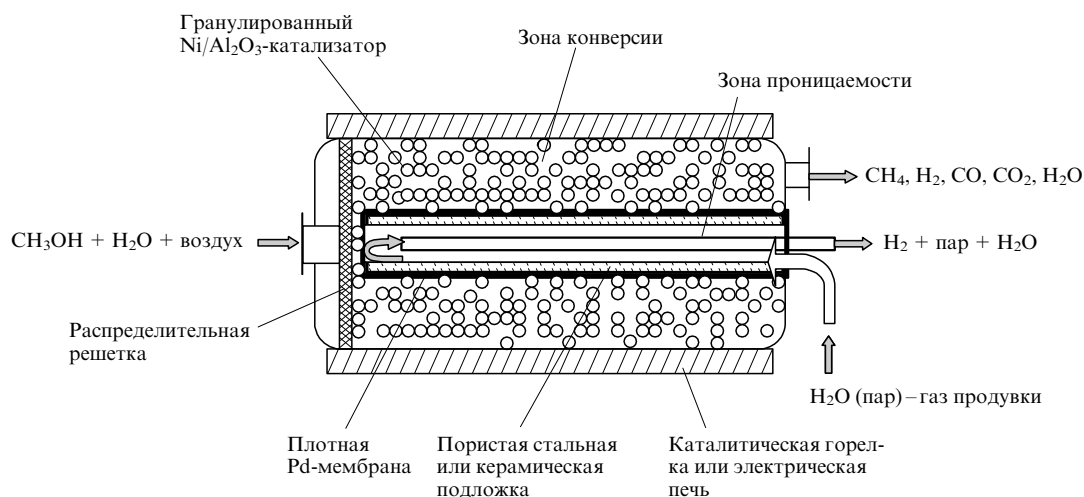


Рис. 8. Схема мембранного реактора автотермической конверсии метанола с противотоком газа продувки.⁶⁸

конверсии оказываются очень удобными для металлических мембран, у которых термический предел разрушения $\sim 500^\circ\text{C}$. Каталитический мембранный реактор заменяет многоаппаратный традиционный топливный процессор одним блоком, в котором соединены реакция и сепарация. Компактность КМЕМР наиболее привлекательна для разработчиков электрических транспортных средств на водородном топливе.

Автотермический КМЕМР (рис. 8) мощностью 50 кВт описан в работе⁶⁸. Авторы сравнили по объему традиционные реакторы паровой и автотермической конверсии с неподвижным слоем катализатора. Они оказались равны ~ 29 и ~ 22 л соответственно. Главное преимущество мембранного автотермического реактора состояло в том, что его объем значительно меньше — 13 л. При противотоке газа продувки и газа конверсии извлечение водорода достигало 91% при среднем давлении в реакторе 0.5 МПа, при этом общий КПД системы КМЕМР – ТЭ составлял $\sim 84\%$.

Каталитический мембранный реактор мощностью 30 кВт, состоящий из 10 модулей, был разработан⁶⁹ для транспортного средства (рис. 9). Объем модуля 3.9 л, вес 5.7 кг без фланцев, производительность по водороду $2.3 \text{ н. м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 10). В паровой реактор был интегрирован мембранный извлекатель водорода из риформата. Для мем-

браны был выбран сплав Pd–Cu (толщиной 25 мкм), хотя испытывали сплавы Pd–Ag и сплав V–Ni–Cr, покрытый палладием. Удельный поток водорода через мембрану увеличивался с ростом температуры и давления: при 300°C и парциальном давлении H_2 0.414 МПа поток составлял $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Присутствие CO в риформате приводило к снижению потока водорода на $\sim 25\%$, так как необратимая адсорбция CO блокировала центры адсорбции (диссоциации) водорода. В качестве катализаторов конверсии испытывали $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ и $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Остаточный газ с неизвлеченным водородом направлялся в зону каталитического сжигания, расположенную вокруг модулей. Тепло от сжигания использовалось для паровой конверсии метанола. Для разогрева системы, находящейся в холодном состоянии, использовался жидкий метанол, который в распыленном виде через форсунку впрыскивался в зону горения и поджигался. При достижении температуры $\sim 45^\circ\text{C}$ включалось каталитическое сжигание. Катализатором сжигания служила платина на Al_2O_3 , нанесенная на стальную сетку. Через 5 мин после холодного старта выходная температура потока из кожуха была $\sim 350^\circ\text{C}$, и через минуту начиналось генерирование водорода в модуле, который прогревался до температуры 100°C . Через 12 мин прогрева температура обогревающего потока дости-

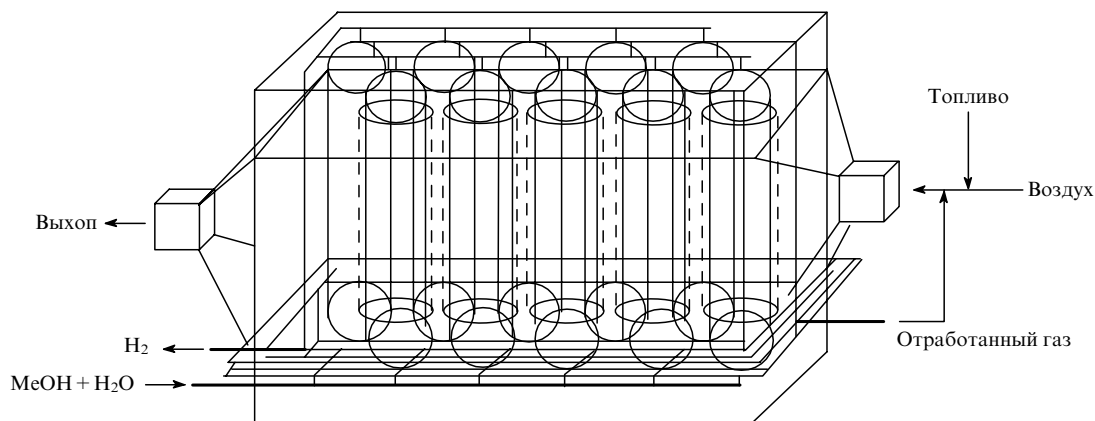


Рис. 9. Схема метанольного топливного процессора мощностью 30 кВт с 10 модулями по 3 кВт каждый.⁶⁹

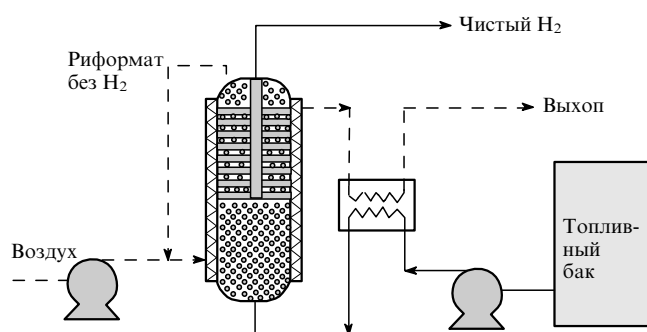


Рис. 10. Схема модуля конверсии метанола для получения чистого водорода.⁶⁹

Нижняя часть реактора заполнена Pt-катализатором на металлической сетке, в верхней части — мембранные Pd—Cu-трубки.

гала 500°C. К 20-й минуте температура риформата на выходе из модуля равнялась 300–320°C, при этом каждый модуль достигал максимальной производительности по водороду ($2.3 \text{ н. м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$) при чистоте 99.9999% и содержании CO менее 1 млн^{-1} . Удельные характеристики топливного процессора таковы: плотность мощности процессора $1 \text{ кВт} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0.84 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$), общий объем 40 л и вес 50 кг. Конверсия метанола составляла 95%, извлечение водорода металлической мембраной — 75%, 25% неизвлеченного водорода и остаточный MeOH окислялись на катализаторе сжигания. Общая термическая эффективность системы составила 89%. Переходный период (время отклика) от полной нагрузки до рестарта после короткой остановки процессора составлял около двух минут.

Каталитический мембранный реактор мощностью 25 кВт с двумя металлическими мембранными модулями, размещенными вне реактора, был создан для транспортного средства.⁷⁰ В мембранных модулях использовали специальные металлические рамки с плоскими мембранами из сплава Pd—Cu толщиной 25 мкм, смонтированными в мультимодули (рис. 11).⁷¹ Мембранный реактор, загруженный промышленным катализатором ICI 33–5 M (7 кг), производил $25 \text{ н. м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ водорода с чистотой 99.9995% и с содержанием CO менее 1 млн^{-1} . Операционные условия работы реактора

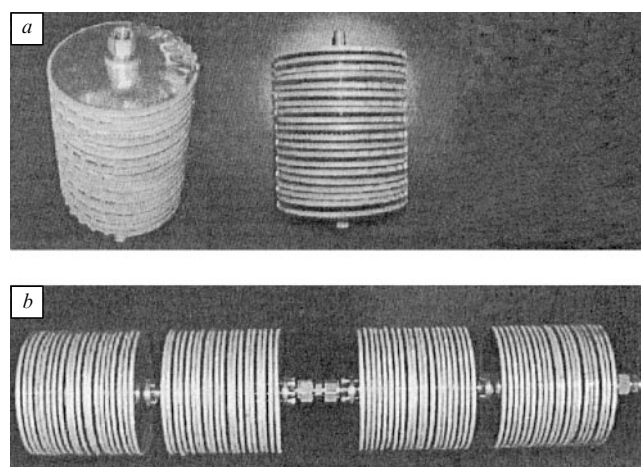


Рис. 11. Единичный мембранный модуль с плоскими мембранами из сплава Pd—Cu толщиной 25 мкм (a) и мультимодуль (b).⁷¹

и мембранных модулей поддерживались одинаковыми (температура 300–350°C, давление 0.9 МПа). В реакторе использовалась ПКМ (метанол 63 об.% + вода 37 об.%), причем избыток воды обеспечивал полное завершение реакции ПКМУ. Для старта использовали разогрев реактора путем сжигания инжектируемого метанола в испарителе. Воздух также подавался с 30%-ным избытком для полного сжигания MeOH. После достижения стабильных температуры и давления в реакторе и в мембранных модулях метанольное топливо заменялось отходящим газом, который состоял из (об.%) CH_3OH (2), H_2O (23), H_2 (31), CO_2 (37), CO (7). Термическая эффективность процессора составила $\sim 75\%$, мембранные модули извлекали 70–75% водорода из газа конверсии. Тепловой процессор был установлен и испытан на автомобиле Santa Fe.

Для паровой конверсии метанола предложен двухкожухный мембранный реактор (ДКМР) с палладиевой мембраной, в котором одновременно проводят паровую конверсию метанола и конверсию CO.^{72–74} Реактор ПКМ сопряжен по теплу с реакцией, в которой окисляется газ, не прошедший через мембрану (рис. 12). Водород извлекался из риформата с помощью палладиевой трубки. Реактор работал при 1.5 МПа и температуре 350°C, конверсия метанола составила 97%, выход водорода 73%. Благодаря сочетанию паровой конверсии метанола и окислительных реакций ДКМР мог работать в режиме самообеспечения теплом, при этом выход водорода достигал 74%.⁷⁴

Каталитические мембранные реакторы с неподвижным слоем катализатора интенсивно исследуются с целью достижения максимума производительности по водороду путем оптимизации объемов, занимаемых каталитическим слоем и мембраной, подбора оптимального размера зерна и минимального соотношения поверхности мембраны к объему реактора.⁷⁵ Для улучшения характеристик КМЕМР выявляют оптимальные отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$, температуру, давление, время реакции и скорость продувки газа⁷⁶ или оптимальное соотношение $\text{O}_2:\text{MeOH}$ и температуру.⁷⁷ Практически во всех исследованиях преимущества КМЕМР перед традиционными трубчатыми реакторами конверсии метанола подтверждены ростом ограниченной равновесием конверсии MeOH, высокой селективностью по H_2 и сверхнизким уровнем CO, особенно при противоточном режиме потоков в зонах конверсии и проницаемости.^{78, 79}

Каталитические мембранные реакторы используют как реакторы ПОМ,⁷⁷ конверсии монооксида углерода⁸⁰ и селективного окисления CO.⁸¹ Однако информации о работе таких мембранных реакторов мало. Принцип их работы и конструкции близки к КМЕМР для ПКМ и АКМ, а различие состоит только в катализаторах конверсии газовой смеси и типах мембран. Например, в реакторе селективного окисления CO были применены мембраны из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия,⁸¹ или мембраны с платиной, нанесенной на кремниевую подложку.⁸²

Каталитические мембранные реакторы обладают высокой энергетической эффективностью ($\geq 80\%$), малым размером, хорошей динамической характеристикой, низкой температурой процесса конверсии углеводородного сырья, позволяют получать сверхчистый водород в одну стадию, а также достигать конверсии сырья выше равновесной. Производимый водород не содержит CO и пригоден для использования в низкотемпературных топливных элементах. Широкое внедрение КМЕМР в настоящее время сдерживается рядом причин: относительно малым ресурсом работы мембран, их недостаточно высокой механической проч-

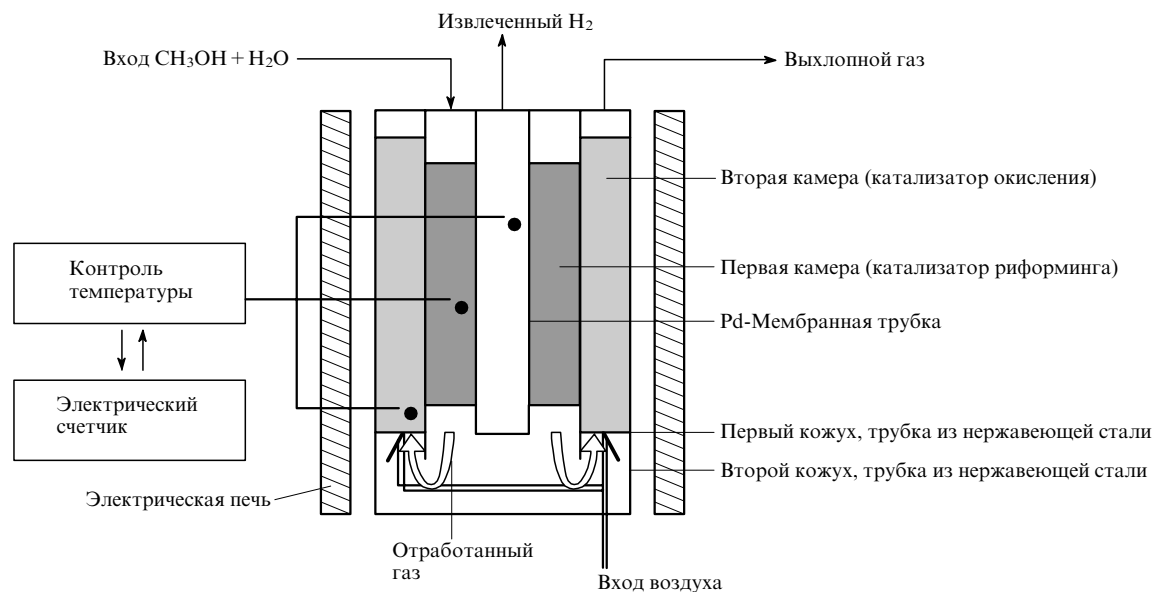


Рис. 12. Схема двухкожухного мембранного реактора.^{72–74}

ностью и, главное, высокой стоимостью основного компонента — палладия. Однако успехи в разработке сверхтонких композитных мембран на различных носителях свидетельствуют о хороших перспективах внедрения мембранной технологии в будущую водородную энергетику.

г. Микроканальные реакторы

В последнее десятилетие активно развивается новое направление в переработке топлив с помощью каталитических микрореакторов (МР). Это связано с необходимостью эффективного энергоснабжения автотранспорта, устройств малой мощности и портативной электроники (ноутбуков, мобильных телефонов, камер слежения, плееров и др.). Микрореактор представляет собой компактное устройство с микрокаталитическими пластинами (МКП), имеющими каналы субмиллиметровых размеров (рис. 13). Малые размеры и возможность интеграции различных функций (реакции, смешения, теплообмена, сепарации) в пределах одного устройства обуславливают преимущества МР перед обычными реакторами. В микрореакторах отношение геометрической поверхности к полному объему достигает $10\,000\text{--}50\,000\text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$ (в обычных реакторах эта величина порядка $100\text{--}1000\text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$), что обеспечивает очень высокие скорости массо- и теплопереноса. Значение коэффициента теплопереноса в микроканалах достигает $20\,000\text{--}35\,000\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$, что на порядок выше, чем в обычных системах. Коэффициент массопереноса для системы газ–

жидкость в МР лежит в области $5\text{--}15\text{ с}^{-1}$, тогда как в лабораторном многофазном реакторе с неподвижным слоем он составляет $0.01\text{--}0.08\text{ с}^{-1}$. Микроканальные реакторы особенно эффективны для быстрых реакций с малыми временами контакта и высокими тепловыми эффектами, например для реакций полного и частичного окисления углеводородов. В обзоре⁸³ проанализированы особенности применения МР для газозафазных реакций.

В микроканальных реакторах используют два способа размещения катализатора. В реакторах первого типа (МР1) мелкие гранулы катализатора засыпают в каналы субмиллиметровых размеров, заполняя весь объем каналов.⁸⁴ В реакторах второго типа (МР2) катализатор закрепляют на стенках каналов. Гидродинамическое сопротивление у реакторов МР1 обычно существенно больше, чем у реакторов МР2. Типичные размеры гранул в МР1 составляют $35\text{--}75\text{ мкм}$, что соответствует внешней удельной поверхности $(40\text{--}86)\cdot 10^3\text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$. Изотермические условия в данных микрореакторах достигаются при диаметре канала $\leq 300\text{ мкм}$. Более перспективными являются микрореакторы типа МР2, которые содержат более $10\,000$ каналов сечением $50\text{--}1000\text{ мкм}$ и длиной $20\text{--}100\text{ мм}$. Эти реакторы из-за малых времен контакта имеют высокую удельную производительность, объемная скорость газовой смеси составляет $\sim 100\text{ см}^3\cdot\text{с}^{-1}$; в микроканалах реализуется ламинарный поток с параболическим профилем скорости по сечению. Методики изготовления каналов оптимальной геометрической формы, приемы закрепления катализаторов на стенках каналов и области применения микрореакторов рассмотрены в монографиях^{85–87} и обзорах^{88,89}.

Разработаны и испытаны⁸⁹ три вида МР для ПКМ: цилиндрический МР с внешним нагревом (ЦМР), прямоугольный (ПМР) и МР теплообменного типа (МРТО). На рис. 14 показан ЦМР диаметром 30 мм и длиной 60 мм , который был изготовлен из нержавеющей стали и содержал 130 дисковых МКП. На входе МР находится изготовленный из меди блок испарителя водометанольной смеси. В микроканалы запрессовывался катализатор ($40\text{ об.}\% \text{ Cu} + 60\text{ об.}\% \text{ Zn}$). При скорости входного потока $100\text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$ и температуре реактора 260°C конверсия мета-

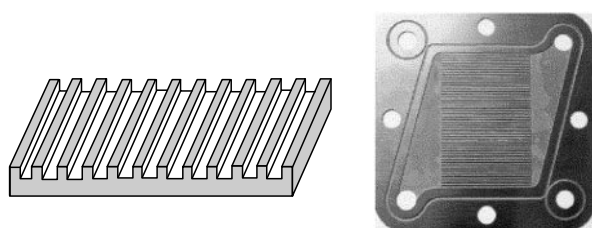


Рис. 13. Чип микроканального реактора.⁹⁸



Рис. 14. Микрореактор цилиндрической формы для паровой конверсии метанола с встроенным испарителем жидкой водометанольной смеси и микрокаталитические пластины.⁸⁹

нола составила 80%, производительность по водороду $130 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Прямоугольный МР (рис. 15) размером $65 \times 90 \times 85 \text{ мм}$ изготавливался из латуни и собирался из секций в виде блока из 20–30 МКП. Испытание одной секции МР проводили с МКП из пеноникеля с Cu–Ce–Al-катализатором. При скорости входного потока $80 \text{ мл} \cdot \text{ч}^{-1}$ и температуре реактора 260°C конверсия метанола составила 80%, производительность по водороду $106 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Изготовленный из нержавеющей стали МРТО диаметром 40 мм и высотой 35 мм показан на рис. 16. В этот МР микрокаталитические пластины загружались таким образом, чтобы МКП паровой конверсии чередовались с МКП глубокого окисления, при этом направление каналов соприкасающихся МКП было взаимно перпендикулярным. При температуре реактора 270°C производительность по водороду составила $32 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Микрореактор ПКМ с внешним электрическим обогревом описан в работе⁹⁰. Реактор состоит из трех МКП, трех распределительных и двух медных пластин для выравнивания потока и температуры в каналах. Каждая МКП содержит 20 параллельных каналов размером $500 \times 200 \times 33\,000 \text{ мкм}$, катализатор Cu–Zn–Al закреплялся на стенках с помощью псевдобемита. Размер реактора $70 \times 40 \times 30 \text{ мм}$, при темпе-

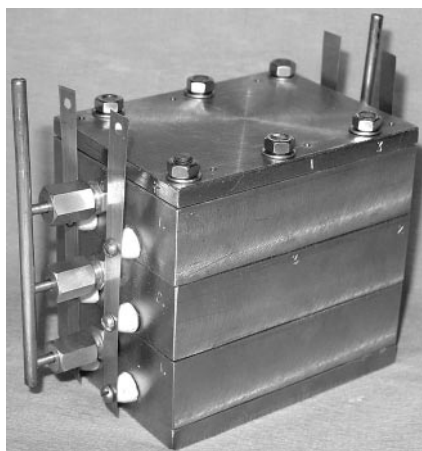


Рис. 15. Секционный микрореактор прямоугольной формы для паровой конверсии метанола с взаимозаменяемыми блоками МКП и встроенным электронагревом.⁸⁹



Рис. 16. Микрореактор теплообменного типа для паровой конверсии метанола.⁸⁹

ратуре 260°C его производительность по водороду составляла $12 \text{ л} \cdot \text{час}^{-1}$. Такой же МР с теплоснабжением от реакции глубокого окисления MeOH приведен в работе⁹¹. Этот реактор содержит три пластины ПКМ и три пластины для окисления MeOH. В каждой МКП методом фотолитографии и последующего химического травления были изготовлены 10 каналов размером $1000 \times 500 \times 45\,000 \text{ мкм}$, на поверхности которых закрепляли пористый слой SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, куда вводили активный компонент Cu/ZnO, а для окисления метанола — катализатор Pt/ZrO₂. Производительность МР по водороду составила $3.9 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для теплоснабжения микрореактора ПКМ использовали разогретое масло, протекающее по каналам теплообменной пластины.⁹² Катализатор ПКМ был засыпан в щелевидные каналы. На основе данного МР был создан микропроцессор мощностью 300 мВт и проведено моделирование по 3D-модели (трехмерный профиль температур и концентраций реагентов по сечению канала и по длине).⁹³

Микрореактор из нержавеющей стали размером $75 \times 45 \times 110 \text{ мм}$ с шестью МКП, содержащими по 40 микроканалов размером $0.5 \times 0.35 \times 50 \text{ мм}$ с нанесенным Cu–Zn-катализатором (соотношение Cu:Zn = 3:1, загрузка 8 мас.%), обеспечивал производство H₂, достаточное для ПОМТЭ мощностью 28 Вт.⁹⁴ Конверсия метанола составляла 65%, содержание H₂ в выходном газе — 45 об.% при температуре 275°C и времени контакта 0.11 с, уровень CO составил ~1.45 об.%. Более высокая конверсия MeOH (80%) была отмечена при загрузке катализатора 16 мас.%; выход и селективность по H₂ равнялись 78 и 98% соответственно, при этом была достигнута мощность 84 Вт.

Микрореактор мощностью 11 Вт, использующий ПКМ, продемонстрирован в работах^{95,96} с Cu/ZnO/Al₂O₃-катализатором (Cu:Zn = 50:50 (об.%) (см.⁹⁵) и 14 мас.% Cu + 6 мас.% Zn (см.⁹⁶)), содержащим добавки Ce (5 об.%). Добавление церия значительно улучшает активность катализатора и снижает уровень CO.

Двухпроходный МР, использующий тепловое сопряжение ПКМ с полным окислением MeOH, т.е. автотермический МР, исследован в работе⁹⁷. Его пластины включали 17 микроканалов S-образной формы, но для реакции исполь-

зовались только прямые участки шириной 320 мкм, глубиной 100 мкм и длиной 30 мм. На поверхность каналов наносился промышленный катализатор на медной основе (G-66MR Südchemie), а для каталитического окисления метанола использовали Со-оксидный катализатор. Смонтированная реакторная система помещалась в коробку (21 × 16 × 14 см). В секцию ПКМ подавалась смесь $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ состава (об.%) 37.7 : 45.3 : 17.0, а в секцию полного окисления — смесь $\text{MeOH} - \text{O}_2 - \text{N}_2$ состава (об.%) 10.0 : 18.9 : 71.1. В микрореакторе использовался режим проточного потока ПКМ и полного окисления MeOH. Авторами создана кинетическая модель и исследована динамика микрореактора АКМ.

Микроканальный реактор окисления метанола с двойным высокоактивным и относительно стабильным $\text{Pd} - \text{Zn}/\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$ -катализатором для использования на транспортном средстве исследован в работе⁹⁸. Молярный состав смеси на входе составлял $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1.2 : 0.3$, объемная скорость по газу была в диапазоне 20 000–180 000 ч⁻¹. Микроканалы размером 500 × 170 × 30 000 мкм по золь-гель-технологии покрывали катализатором. Получаемый газ (сухой) при объемной скорости 137 000 ч⁻¹ (соответствует времени контакта 0.7 мс) содержал 50.2 об.% H_2 (240 л·ч⁻¹), 2 об.% CO , N_2 и CO_2 . Микрореактор мог производить водород в количестве, достаточном для ПОМТЭ мощностью от 0.1 до 1 кВт. Пятипластинчатый МР с микроканалами размером 45 × 1.0 × 0.5 мм, покрытыми золей циркония для лучшей адгезии между носителем и промышленным катализатором (CuO 50%, ZnO 33%, Al_2O_3 17%), производил водород в количестве 3 л·ч⁻¹ при 270°C.⁹⁹ Теплоснабжение микрореактора осуществлялось лентой, нагретой электричеством. В работе приведена методика нанесения катализаторного покрытия микроканалов.

Перспективы использования рассмотренных выше микрореакторов связаны в основном с применением их в топливных процессорах для транспортных средств на электрической энергии, а также для энергоснабжения портативных устройств. Широкого применения МР на автомобилях с топливными батареями пока не нашли. Это связано с их малым пробегом. Министерство энергетики США исследовало пробег 59 таких автомобилей: ни один из них не преодолел рубеж в 480 км. Однако, учитывая высокую энергетическую эффективность МР и компактность, их применение на транспорте с ТЭ — дело ближайшего будущего.

д. Портативные микрореакторы для микротопливных элементов

«Энергоустановка на микросхеме» (power-plant-on-chip), «энергия на ладони» (palm power) являются в последнее время самыми модными терминами в микроэнергетической отрасли. Технология батареек как энергетических источников достигла пика по запасанию энергии в одном экземпляре из расчета отношения вес : объем. Топливные элементы имеют более высокую энергетическую плотность (≥ 20 раз) и ресурс по сравнению с литий-ионными батареями.¹⁰⁰ Даже если превращение тепловой энергии углеводородов в электрическую будет происходить с эффективностью 5%, плотность энергии такого устройства будет больше, чем у Li-ионных батарей. Замена батарейного энергоснабжения портативными микрореакторами, поставляющими «водород по требованию» (hydrogen on demand) для микротопливных

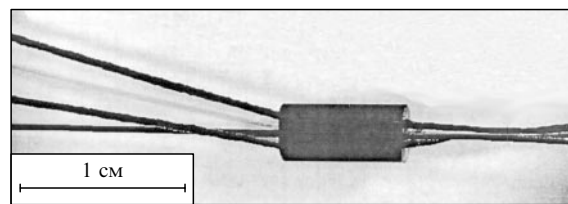


Рис. 17. Интегрированный топливный процессор.¹⁰⁰

элементов, является самой многообещающей перспективой, реализация которой уже началась.^{22, 101–107}

Разработан¹⁰⁰ микромасштабный топливный процессор объемом 0.2 см³ (рис. 17). Он состоит из пяти частей: двух испарителей/нагревателей, реактора, каталитической камеры сжигания и теплообменника; материал изготовления — нержавеющая сталь марки 316. Реактор имеет мощность 200 мВт, а камера сгорания — 3 Вт. Смесь метанола и воды через шприцевой насос подается в реактор со скоростью 0.02–0.1 см³·ч⁻¹. В камеру сгорания чистый метанол подается со скоростью 0.1–0.4 см³·ч⁻¹, а воздух — 8–20 см³·ч⁻¹. Для достижения 99%-ной конверсии MeOH операционная температура в камере сгорания должна быть выше 400°C. Термическая эффективность реактора при 200 мВт составила 9%. При КПД ТЭ 60% и утилизации водорода в нем на 80–85% конечная эффективность устройства реактор–ТЭ равна ~50%; таким образом, оно обеспечивало мощность ~100 мВт. В реакторе использовался катализатор фирмы Battelle, активность которого значительно выше, чем у промышленного $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора. Аналогичный микромасштабный топливный процессор второго поколения с термической эффективностью >20%, а также с уровнем CO ниже 100 млн⁻¹ разработан теми же авторами.²²

Новый радиальный МР на основе паровой конверсии MeOH с неподвижным слоем катализатора предложен для портативного энергоснабжения в работе¹⁰⁷ (рис. 18). Традиционный прямоугольный МР с неподвижным слоем катализатора имеет недостаток, связанный с высоким перепадом давления. Из-за увеличения общего числа молей вещества при конверсии метанола в водород скорость газовой смеси на выходе из неподвижного слоя катализатора возрастает, а

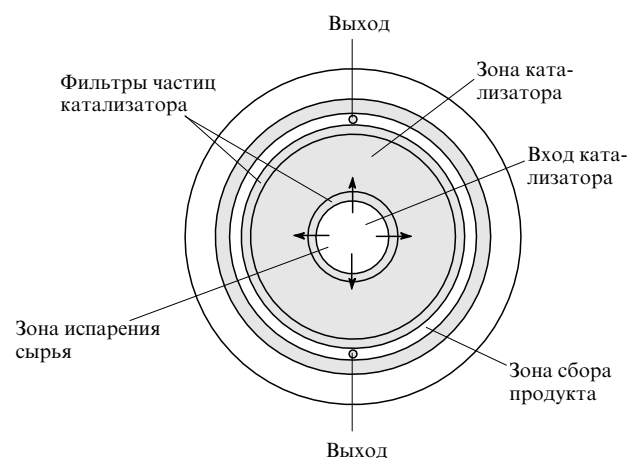


Рис. 18. Схема радиального каталитического реактора автотермической конверсии метанола.¹⁰⁷

давление падает, что приводит к еще большему росту скорости потока на выходе и, следовательно, при уменьшении времени контакта степень использования катализатора снижается. Другая проблема МР связана с испарением жидкого топлива: быстрое расширение кипящего реагента приводит к пульсациям и колебаниям перепада давления при двухфазной теплопередаче в микроканальном реакторе.¹⁰⁸ Разработанный радиальный МР позволил решить эти проблемы. Перепад давления при производстве водорода в количестве $145 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ был 0.0702 МПа, а в традиционном МР при $72 \text{ см}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{мин}^{-1}$ — 0.6545 МПа. Таким образом, при удвоенной производительности по H_2 в радиальном МР перепад давления в девять раз меньше, чем в традиционном МР. Радиальный МР работал на промышленном $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе (зерно 50–70 мкм) 10 сут, давая мощность 20 Вт и превосходя Li-ионную батарею в 10 раз по энергоёмкости.

Микрореактор с испарителем жидкого метанола мощностью 15 Вт с каналами прямоугольной формы размером $500 \times 200 \times 33\,000$ мкм испытан в работе.¹⁰⁹ Эти же авторы разработали интегрированный микроканальный топливный процессор мощностью 59 Вт.¹¹⁰ Реактор ПКМ работал на промышленном $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, нанесенном на стенки каналов. В камере сгорания использовался зерновой слой из $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора. Микрореактор на стеклянном и кремниевом носителях ($25 \times 17 \times 1.3$ мм) с микроканалами размером $600 \times 400 \times 33\,300$ мкм, покрытыми $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатором, производил путем ПКМ водород в количестве, достаточном для микротопливного элемента мощностью 1 Вт.¹¹¹

Разработан¹¹² метанольный ТП (мощностью 15 Вт) для переноса на спине военнослужащего США (массой 1 кг вместе с ТЭ, объемом $\leq 100 \text{ см}^3$, с ресурсом ~ 14 сут). Устройство ТП–ТЭ показало ожидаемую мощность 14–80 Вт, а при 13 Вт оценочная эффективность составила 22% при эффективности ТЭ 48%. Энергетическая плотность составила $720 \text{ Вт} \cdot \text{час} \cdot \text{кг}^{-1}$, что в несколько раз превышает ЭП литий-ионных батарей. Объем катализатора фирмы Battelle в микроканальном реакторе был 0.5 см^3 , а время контакта — 100 мс. Данный топливный процессор представляет собой «процессный ряд», в котором все компоненты связаны, но не интегрированы. Схема ТП традиционна: два испарителя для смесей $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MeOH} + \text{воздух}$, каталитическая камера сгорания, снабжающийся теплом реактор ПКМ. Для запуска ТП используется электрический нагреватель, который отключается через 15 мин. Топливный процессор работает термически автономно. Из-за очень малого времени контакта (140 мс) уровень СО был ниже равновесного (0.8 об.%), что позволяло обойтись в ТП без реактора ПКМУ. Это значительно упростило схему ТП. Стеклянный метанольный микрореактор для микро-ТЭ представлен в работе.¹¹³

Предложен¹¹⁴ монолитный интегрированный топливный процессор (ИТП) для конверсии жидкого метанола. В ИТП с производительностью $20 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ водорода (вес ИТП 1.8 кг, объем 0.5 л) осуществляли все стадии процесса конверсии: испарение смеси метанола и воды; паровую или автотермическую конверсию; селективное окисление СО, сопряженное со сжиганием водорода при реакции, обратной ПКМУ, на катализаторе конверсии СО; и, наконец, запуск ИТП при каталитическом сжигании метанола. Авторы применили технологию порошковой металлургии для прессования и спекания катализатора, для создания формы функциональных секций топливного процессора и обеспечения теплоснаб-

жения различных стадий процесса конверсии. Порошковая технология была использована, чтобы избежать основных недостатков микрореакторов, к которым относятся плохое распределение газов, а также макроскопические градиенты массы и тепла. Тем не менее принципы создания микрореакторов были использованы в данной работе. Секция конверсии была сделана из $\text{Cu} - \text{ZnO}$ -катализатора и медного порошка (размер частиц меди 100–300 мкм). Медь использовали как матрицу из-за высокой теплопроводности и низкой температуры плавления (1083°C). Медный или алюминевый порошки, а также инертные матричные материалы служили материалами для других функциональных секций (каналов, ребер, диффузионных слоев). Различные порошки заполняли отдельные зоны и прессовались при комнатной температуре при 10.0 МПа. Порозность и газотранспортные характеристики регулировали выбором порошков и степенью сжатия соответствующей зоны. После прессования определенные секции пластин были покрыты Pt-катализатором, необходимым для экзотермического окисления. Пористые цилиндры (диаметром 7 мм, толщиной 1 мм) для испарения метанола и воды выполнялись из стали или керамики и помещались на каждую пластину, прежде чем из них собирали модульный реактор. Следующим шагом было спекание «штабеля» из пластин. Все функциональные секции ИТП располагались на отдельных пластинах (рис. 19). Для демонстрируемого образца ИТП было сделано 10 пластин, которые спекались в единое целое. Пластины располагались одна над другой, между ними проходили потоки либо исходных реагентов, либо продуктов реакций. Испарительная секция снабжалась теплом от реакции окисления СО, температурный градиент перпендикулярно пластине был равен 10 град, в то время как вдоль пластины температура могла изме-

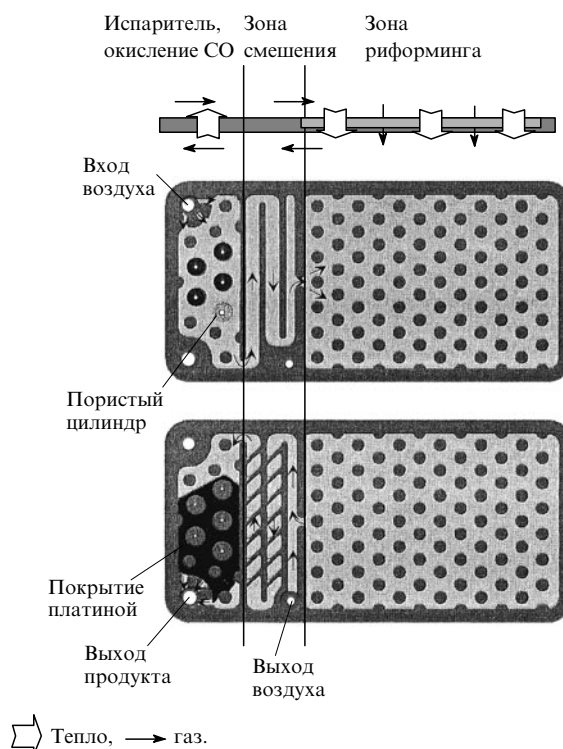


Рис. 19. Функциональные секции отдельной пластины интегрированного топливного процессора.¹¹⁴

няться более чем на 100°C . Пластины были проницаемы, порозность 60%, диаметр пор ~ 2 мкм, перепад давления через плату не превышал 0.02 МПа при полной нагрузке. Хорошие изотермические условия вместе с короткими диффузионными расстояниями в пористой пластине гарантировали оптимальный транспорт тепла и массы. Образец ИТП при скорости подачи метанола $15 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1}$, соотношении вода : метанол = 1 : 1, температуре 280°C , давлении на выходе 0.15 МПа производил поток водорода $\sim 14.8 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Подобно известным микроканальным реакторам этот ИТП имеет малый размер, хороший тепло- и массообмен, что приводит к равномерному распределению температуры при отсутствии недостатков в распределении газа.

Рассмотренные выше типы микрореакторов показали высокие энергетическую плотность и ресурс работы по сравнению Li-ионными батареями. Спектр портативных микроканальных реакторов по мощности достаточно широк — от милливатт до десятков ватт. За последние пять лет разработки портативных микроканальных реакторов (ПМКР) значительно расширились. Однако такие реакторы вместе с преимуществами МР сохраняют и их недостатки: 1) высокая скорость теплообмена в каналах приводит к высоким тепловым потерям; 2) перепады давления в прямоугольных ПМКР достаточно велики, поэтому актуальны разработки радиальных ПМКР; 3) эффективность ПМКР зависит от технологии изготовления микроканалов и от активности используемых катализаторов. Создание ПМКР представляет собой новую технологию, и после доработки пилотных образцов должно начаться их внедрение в серийное производство.

е. Проволочный реактор

Компактный проволочный реактор для автотермической конверсии метанола предложен недавно в работе¹¹⁵ (рис. 20). Трубочатый стеклянный реактор (внутренний диаметр 9 мм, длина 110 мм) был наполнен 217 каталитически активными прутками из медной проволоки (диаметр 500 мкм) с нанесенным на них катализатором из смешанного оксида Cu/Zn/Al, дополнительно модифицированного хромом. Реактор был испытан при 0.1 МПа, температурах $273\text{--}373^{\circ}\text{C}$, соотношения MeOH : H₂O и O₂ : MeOH составляли 1 : 1 и 0.12 : 1 соответственно. Получены следующие результаты: конверсия MeOH 91.5%, селективность по CO₂ 98%, концентрация CO $\sim 2500 \text{ млн}^{-1}$, перепад температуры по длине реактора ≤ 3.5 град, т.е. благодаря высокой теплопроводности меди ($118 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) режим был практически изотермический. Стационарный температурный профиль

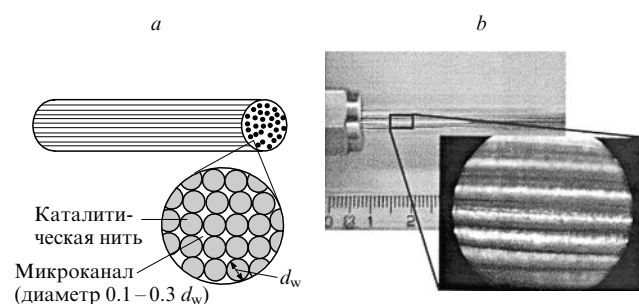


Рис. 20. Схема (а) и фотография (б) компактного проволочного реактора.¹¹⁵

в реакторе устанавливался через 20 мин. Проволочный реактор, обладающий высокой теплопроводностью и преимуществами микроканальной геометрии монолита, продемонстрировал короткое время старта и короткий переходный период с быстрым изменением температуры при введении регулируемого количества кислорода в реактор. Реактор легко может быть интегрирован в традиционный топливный процессор.

III. Катализаторы получения водорода из метанола

Для уменьшения размера и веса топливного процессора с одновременным повышением его эффективности необходимо разрабатывать более активные катализаторы. Производство водородсодержащего газа с низким содержанием СО зависит от эффективности катализатора в каждом сегменте топливного процессора. В этом разделе обзора рассмотрены основные достижения в разработке каталитических материалов для генерирования водорода посредством конверсии метанола, а также для реакций паровой конверсии и селективного окисления СО. Заметим, что число публикаций, посвященных катализаторам для аппаратов ТП, в последние годы значительно возросло (см., например,^{116, 117}). Это связано с поиском оптимальных составов катализаторов, с разработкой новых методик их изготовления, с определением способа размещения в реакторе, с традиционными исследованиями их структурных свойств и ресурсов. Размер, масса, цена и технические ограничения топливных процессоров определяются в основном характеристиками применяемых катализаторов. Успехи в их разработке наряду с улучшением характеристик топливных элементов определяют перспективы перехода современного общества на водородную энергетику.

1. Бинарные и трехкомпонентные медно-цинковые катализаторы на Al₂O₃

Основанные на меди традиционные катализаторы синтеза метанола, применяемые в настоящее время для его конверсии, известны¹¹⁸ с 1921 г. Существующие медные катализаторы различаются прежде всего материалом носителя и промоторами. Наиболее известные носители — оксиды алюминия,¹¹⁹ кремния,¹²⁰ титана¹²¹ и циркония,¹²² промотором часто служит оксид цинка,¹²³ действие которого, возможно, связано с эффектом спилловера. Несмотря на то что эти катализаторы известны давно, в последнее десятилетие продолжают интенсивные исследования, направленные на повышение их активности, селективности по CO₂, продолжительности работы, а также на выяснение механизма катализа.^{7–9, 124–139}

Первые работы по изучению активности Cu–ZnO/Al₂O₃-катализаторов и их основных характеристик с точки зрения применения для автомобилей были выполнены в США и Европе начиная с 1995 г. Основная информация об этом содержится в материалах конференций, в диссертациях и обзоре¹¹⁷. Сведения о промоторах для данного класса катализаторов достаточно многочисленны, но, к сожалению, не систематизированы. Строгую последовательность в применении промоторов в настоящее время нельзя установить. Полную информацию о механизмах их действия, а также об условиях и методах испытаний катализаторов можно найти в цитируемых оригинальных работах.

Добавка Zr в систему Cu–ZnO–Al₂O₃ вплоть до полной замены Al на Zr (Cu : Zn : Zr = 32.3 : 40.5 : 27.2) повышает дисперсность медных частиц на подложке и улучшает восстанавливаемость катализатора.^{9, 128} Добавка Ce (до 20 мас.%), наоборот, не оказывала промотирующего эффекта, хотя конверсия метанола и выход H₂ возрастали. Для Cu/Zn-катализатора максимальная концентрация H₂, близкая к теоретически возможной, наблюдалась при соотношении Cu : Zn = 60 : 40 (мол.%). В случае допированных цирконием катализаторов содержание меди оказывает меньшее влияние: практически одинаковые результаты получены для системы без цинка (100% Cu) и для составов с соотношениями Cu : Zn = 80 : 20 и 60 : 40 (мол.%).^{124–126} Добавки Cr промотируют каталитическую активность медных катализаторов при высоких температурах. Трехкомпонентные катализаторы Cu–Cr–Zn и Cu–Cr–Zr обеспечивают более низкую концентрацию CO, чем бинарные Cu–Cr-, Cu–Zn- и Cu–Zr-катализаторы. Катализатор Cu–Zn–Al₂O₃ более активен в ПКМ, чем в АКМ, а Cu–Cr–Al₂O₃ и Cu–Zr–Al₂O₃ позволяли достигать более высокой конверсии метанола.¹²⁵ Стабильность Cu–Zn–Zr–Al-катализатора улучшали путем добавки иттрия (2 мол.%).¹²⁷ Один и тот же катализатор по-разному ведет себя в процессах ПКМ и парциального окисления метанола. Например, катализатор, хорошо работающий в ПКМ, в присутствии O₂ не всегда стабилен. Исследование методом температурно-программируемого восстановления – окисления показало, что бинарные Cu–ZnO-катализаторы менее стабильны, чем катализаторы, содержащие ZrO₂ и Zr/Al₂O₃.^{8, 128} Дисперсность меди в катализаторе играет ключевую роль в производстве водорода. Катализаторы, изготовленные методом гомогенного осаждения, дают высокодиспергированную медь.¹³⁰ Если медь хорошо диспергирована, металлическая поверхность легко окисляется в присутствии O₂, активируя неактивный катализатор. Добавление кислорода в процессе паровой конверсии метанола, по-видимому, является эффективным путем снижения содержания CO в продуктовом газе. Замечено, что O₂ сначала расходуется на образование CO₂ и H₂O в реакции полного окисления метанола, а рост отношения H₂O : CH₃OH подавляет образование CO. Добавление структурных промоторов Al₂O₃ и ZrO₂ увеличивает ресурс работы катализатора АКМ.

Соединением медной пены в качестве подложки с промышленным Cu–ZnO–Al₂O₃-катализатором удалось¹²⁹ улучшить теплообмен, что привело к снижению температуры процесса ПКМ на 30°C. Изучение образования CO в ПКМ на промышленном Cu–ZnO–Al₂O₃-катализаторе подтвердило, что CO в основном образуется как вторичный продукт реакции, обратной паровой конверсии CO.^{128, 129} Для снижения уровня CO в продуктовом газе лучше использовать очень малые зерна катализатора с малыми внутридиффузионными ограничениями, но этот путь ведет к увеличению перепада давления в реакторе.

Активность Cu-катализатора сильно зависит от взаимодействия с подложкой. Катализаторы с изолированными от подложки медными компонентами наименее активны в ПКМ. При оптимальном молярном соотношении Cu : Zn = 1 : 1 в микрореакторе при атмосферном давлении в реакции ПКМ получили максимальную конверсию метанола 99.4 мол.% при селективности по водороду 99.9 мол.% и концентрации CO 0.007 мол.% (катализатор содержал 45 мол.% меди).¹³² В том же реакторе при тех же условиях на промотированном CeO₂ (20 мас.%) Cu/Al₂O₃-катализаторе при 250°C были получены¹³³ конверсия метанола 95.5%,

селективность по H₂ 99.9%, концентрация CO на выходе 0.14 мол.%. После 200 ч на промотированном катализаторе конверсия метанола была 90.0%, тогда как Cu/Al₂O₃-катализатор дезактивировался после 100 ч.

Изготовление медных катализаторов пропиткой или осаждением на различные подложки показало, что пропиточные катализаторы дают более высокую скорость производства водорода.¹³⁴ Катализаторы, приготовленные допированием Cr, Zn, и Co поверхности полностью выщелоченной скелетной меди, значительно повышали свою активность как в реакции паровой конверсии CO, так и в ПКМ.¹³⁵

Повышение активности и стабильности промотированного катализатора связано с более высокой дисперсностью меди и меньшими размерами медных кристаллитов, а также с синергетическим эффектом церия. Аналогично увеличение активности и стабильности медных катализаторов дало промотирование их цезием (2 мас.%).¹³⁶ После окислительной обработки при 400°C конверсия метанола составляла 100.0%, тогда как недопированный катализатор чрезмерно дезактивировался.

Дезактивация Cu–ZnO–Al₂O₃-катализатора (10 : 5 : 85 мас.%) в ПКМ происходит из-за отложения кокса¹³⁷ и спекания.¹⁴⁰ Исследован механизм образования кокса и разработана модель, связывающая активность катализатора с содержанием кокса. Моделированию процессов ПКМ и ПКМУ с оценкой кинетических параметров модели, выяснению механизмов реакций посвящены классические работы^{138, 139}. Модель точно предсказывает скорости производства водорода, диоксида и монооксида углерода в диапазоне давления до 3.3 МПа.

Процесс ПКМ на Cu–ZnO–Al₂O₃-катализаторе сравнивали с конверсией метанола на нанесенных катализаторах из платиновых металлов (Pd, Pt, Co, Ni, Rh, Ir, Ru).¹⁴¹ Селективность паровой конверсии на этих катализаторах ниже, чем на Cu–ZnO–Al₂O₃, водород и CO образуются в основном в результате разложения метанола.

Для реактора пластинчатого типа методом химического нанесения были изготовлены медные пластинчатые катализаторы на алюминиевой подложке с промежуточным нанесением железа.¹⁴² Катализаторы Cu–Fe–Zn показали высокие характеристики в паровой конверсии MeOH.

Максимальная конверсия метанола в ПКМ достигается при содержании меди в катализаторе не ниже 50 мас.%, а для паровой конверсии CO требуется 25 мас.% Cu.^{143, 144} При смешении Cu–SiO₂ и Zn–SiO₂ было найдено, что медь и цинк способны образовывать смешанные оксиды. Для изучения роли предшественников были изготовлены и смешаны наночастицы CuO, ZnO, TiO₂ и γ-Al₂O₃ с диаметрами 41, 77, 26 и 32 нм соответственно.¹⁴⁵ Испытания на активность такого наноструктурированного катализатора, нанесенного в виде тонкого слоя на микроканалы (рис. 21), показали, что конверсия MeOH тем выше, чем лучше смешение CuO и ZnO. Слои катализатора, имеющие более мелкие частицы, обладают более высокой активностью. Стабильная конверсия MeOH наблюдалась при «мокром» смешении порошков, причем добавка ZnO подавляла спекание, а добавление TiO₂ уменьшало первоначальную активность катализатора, но повышало его стабильность.

В автотермической (комбинированной) конверсии метанола при 250–330°C могут использоваться такие же катализаторы, как и в ПКМ, или нанесенные медные катализаторы, поддерживающие ровный температурный профиль в реакторе, что позволяет сохранять активную фазу Cu–ZnO–Al₂O₃-катализатора.^{61, 62, 124–127, 146–149} Эти ката-

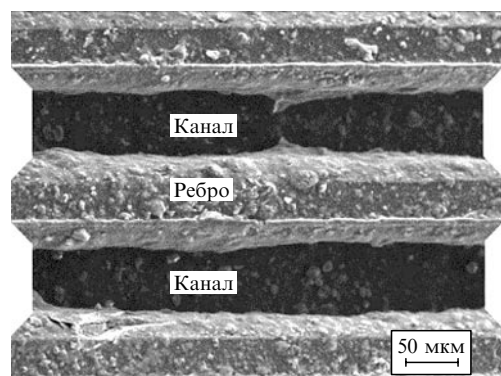


Рис. 21. Микроканалы, покрытые катализатором из наночастиц («мокрое» смешение), перед помещением их в реактор.¹⁴⁵

лизаторы крайне чувствительны к окислительным средам, которые вызывают проблемы в работе ТП. В модульном топливном HS-процессоре (см. раздел II.3.а) использовали мультикомпонентный катализатор из благородных металлов (состав не указан), производящий водород из смеси метанол – вода – воздух.^{61, 62}

Новый наноразмерный Cu–Zn–Al-катализатор со структурой шинели получен гидротермальным методом и испытан в работе¹⁰. При оптимальных молярных отношениях $H_2O : CH_3OH = 6.5$ и $O_2 : CH_3OH = 0.125$ скорость производства водорода была $575 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, конверсия метанола 73 об.% при 300°C , CO не обнаружен. Селективность по водороду в АКМ сильно зависит от конверсии метанола, что подтверждает последовательность реакций окисления и конверсии,¹⁴⁸ а скорость окисления метанола и образования продуктов определяется парциальным давлением кислорода. Существует оптимальное давление O_2 , при котором скорость образования H_2 максимальна. Высокое парциальное давление O_2 дезактивирует катализатор из-за окисления поверхности меди, что подтверждено методом фотоэлектронной спектроскопии. Дезактивация Cu–ZnO– Al_2O_3 -катализатора со временем обусловлена агломерацией активной фазы — оксида меди.¹⁴⁹ Детальное исследование кинетики АКМ при различных условиях окисления и анализ дезактивации промышленного катализатора K3-110 фирмы BASF (Cu — 40, ZnO — 40, Al_2O_3 — 20 мас.%) показали, что при небольшом росте температуры наблюдается нелинейный расход O_2 с последующим полным восстановлением CuO до Cu, при этом доминирует реакция паровой конверсии. Действующий катализатор можно разделить на две области с переходным режимом между ними. При различных условиях входной слой катализатора остается окисленным, при этом преимущественно протекает окисление метанола до воды и CO_2 . В обычных промышленных условиях при высоких степенях конверсии кислорода и метанола область окисленного катализатора короткая. В этой области осуществляется процесс окисления метанола до полного потребления кислорода. Теплота реакции быстро поднимает температуру катализатора, он восстанавливается, и начинает преобладать конверсия метанола. Дезактивация катализатора в окислительных условиях обусловлена уменьшением площади доступной CuO. Основной причиной спекания CuO, по-видимому, является повышенная температура. Окисленная область слоя катализатора со временем уменьшается, и практически весь водород производится в последней секции реактора, где доминирует

паровая конверсия метанола. Таким образом, показано, что активность нанесенных медных катализаторов определяется окисленным состоянием меди.

Для парциального окисления метанола также используют традиционные бинарные медно-цинковые катализаторы на Al_2O_3 , модифицированные Cr, Ce, Sm и другими промоторами, увеличивающими их активность, селективность по CO_2 и ресурс работы.^{11, 127, 150–152} По сравнению с Cu–ZnO/ α - Al_2O_3 и с Cu–ZnO/ γ - Al_2O_3 Cu–ZnO–SDC-катализатор (SDC — оксид церия, допированный оксидом самария) показывает более высокую активность в конверсии MeOH и более высокую селективность по водороду в АКМ. Парциальное окисление метанола при стехиометрическом соотношении реагентов в присутствии структурированных катализаторов Cu–ZnO/ Al_2O_3 /кордиерит дает выход по водороду $\sim 90\%$.¹⁵³ Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси до значений, превышающих стехиометрические, приводит к преимущественному образованию продуктов глубокого окисления. Оксид цинка в составе катализаторов регулирует их окислительно-восстановительные свойства (повышает восстановительную способность меди), что благоприятствует увеличению выхода водорода и снижению уровня образования CO.

В низкотемпературной паровой конверсии CO ($180–240^\circ\text{C}$) применяют Cu–ZnO-катализаторы, модифицированные цирконием⁷ или титаном,¹⁵⁴ что повышает их активность и увеличивает ресурс работы. Однако все эти катализаторы пирофорны и очень чувствительны к отравлению. Реакторы ПКМУ, загруженные традиционным Cu–ZnO-катализатором, занимают от 30 до 50% массы и объема топливного процессора. Для улучшения работы этих реакторов и уменьшения их размера вводят воздух в хвостовую секцию.¹⁵⁵

Требования к рассмотренным медно-цинковым катализаторам традиционны: они должны быть активны для выбранного топлива, выдерживать высокие температуры и температурные удары, обладать сопротивлением к отравлению, к закоксовыванию, не приводить к высоким перепадам давления в системе. Некоторые из перечисленных выше катализаторов представляют только академический интерес. Медные катализаторы нестабильны при температурах выше 300°C , склонны к дезактивации из-за появления конденсированной воды. Восстановленные Cu–Zn–Al-катализаторы пирофорны, что делает их менее выгодными для потребителей электронных устройств. Исследования в области Cu–Zn-катализаторов продолжаются, поскольку еще не найден удовлетворительный компромисс между их активностью, ценой, сроком службы и стабильностью.

2. Наноструктурированные медно-циркониевые и цинк-хромовые катализаторы

Исследование нового CuO– ZrO_2 -катализатора (8.5 мас.%), синтезированного золь – гель-методом, проводилось с целью определения активности, стабильности в работе, образования CO и отклика на ввод кислорода в сырьё.¹⁵⁶ Испытания проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора в диапазоне $250–300^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении; результаты сравнивали с характеристиками промышленного Cu–ZnO– Al_2O_3 -катализатора. Медно-циркониевый катализатор оказался более активным (в пересчете на единицу массы меди) и стабильным (измерения до 250 ч), чем Cu–ZnO– Al_2O_3 -катализатор; выход CO составил ~ 0.2 об.% при 100%-ной конверсии MeOH. Активация

катализатора проводилась вводом кислорода в сырье ($50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 5 мин). Оба сравниваемых катализатора со временем дезактивировались. Дезактивация катализатора в процессе может быть разделена на два этапа: нелинейная в течение интервала времени 0–100 ч и линейная при протекании процесса >100 ч. Изучение дезактивации промышленного катализатора для паровой конверсии CO, используемого в ПКМ, в течение >2000 ч позволило авторам работы¹⁵⁷ разделить ее на дезактивацию из-за спекания металла и дезактивацию в результате отравления сырьем. Экспоненциальный спад активности катализатора в первые часы связан со спеканием металлических медных частиц. Стабильность CuO–ZrO₂-катализатора и меньшая скорость его дезактивации, вероятно, связаны с макропористой подложкой из циркония, которая более эффективна в предотвращении спекания меди, чем ZnO–Al₂O₃.

Добавление оксида церия в медно-циркониевый катализатор (ZrO₂:CeO₂ = 1:1) при содержании Cu 5–15 мас.% еще больше повышало эффективность катализатора, увеличивая срок стабильной работы и подавляя образование CO (рис. 22).¹⁵⁸ Найдено, что оптимальное содержание меди в катализаторе должно быть в пределах 5–15 мас.%, более высокое содержание Cu не дает ощутимого эффекта. Сравнение катализаторов CuO–CeO₂ и CuO–ZrO₂ для ПКМ показало, что максимум активности соответствует содержанию Cu 80 мас.% и оптимальному отношению H₂O:MeOH = 1.5 (см.¹⁵⁹). На старте медный компонент в катализаторе находился в форме CuO, и почти все катализаторы восстанавливались до металлической Cu. Активная фаза Cu₂O появлялась в случае CuO–ZrO₂-катализаторов с 80 и 90 мас.% при отношении H₂O:MeOH > 1. Показано, что CuO–ZrO₂-катализатор имеет более высокий ресурс, чем CuO–CeO₂, однако не ясно, какое количество ZrO₂ необходимо для стабилизации формы Cu₂O.

Стабильность катализатора ZnO–Cr₂O₃/CeO₂–ZrO₂/Al₂O₃ (Zn–Cr) изучалась в паровой конверсии метанола.¹⁶⁰ Для испытаний использовали микроканальный реактор. Нанесенный на γ -Al₂O₃ Zn–Cr-катализатор приготавливали методом последовательного насыщения и покрывали им каналы реактора. Содержание (Ce–Zr) и (Zn–Cr) в покры-

тиях составляло 25 и 15 мас.% соответственно (всего 1.195 г). Испытания показали, что ввод ZrO₂ в решетку CeO₂ значительно увеличивает кислородоемкость образцов катализатора и их тепловое сопротивление. Установлено также, что катализатор, содержащий ZrO₂/Al₂O₃, высокостабилен и устойчив в восстановительно-окислительных циклах. Ввод воды в сырье устранил дезактивацию катализатора из-за коксообразования в течение всего испытания (6 ч). Zn–Cr-Катализатор высокостабилен, хотя требуется более высокая температура, чтобы получить такую же конверсию, как на нанесенных Cu- и Pd-катализаторах. В испытаниях исследовали три механизма образования CO в ПКМ, РМ, в прямой и в обратной реакциях ПКМУ.

3. Золотые катализаторы на TiO₂–MO_x (M = Fe, Co, Zn)

Металлические катализаторы из благородных металлов обладают высокой активностью при высоких температурах, но при низких температурах их активность низка. Катализаторы из платиновых металлов и золота обладают более высокой активностью в более широком температурном интервале, поэтому этот класс катализаторов также интенсивно исследуется.

Производство водорода парциальным окислением метанола было изучено¹⁶¹ на катализаторах Au/TiO₂–MO_x (M = Fe, Co и Zn) в диапазоне 150–275°C. Процесс ПОМ на медных^{150–152} и палладиевых^{162, 163} катализаторах исследовали ранее. Золотые катализаторы, приготовленные напылительно-осадительным методом, оказались активными в ПОМ. Основная проблема в производстве H₂ на нанесенных золотых катализаторах состоит в их дезактивации, которую связывают с ростом частиц и восстановлением ионов золота до металлического золота. Известно, что добавка металлических оксидов изменяет свойства катализаторов из платиновых металлов. Добавки могут повышать дисперсность металла, действуя как химические и структурные промоторы или как сокатализаторы. Например, окисление CO на катализаторах из благородных металлов может быть улучшено добавками MnO_x, CoO_x, LaO_x и CeO_x. Добавки оксидов металлов (таких как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu или Zn) также изменяют каталитическую активность Au–Al₂O₃-катализаторов в окислении CO и CH₄. Измерение активности Au/TiO₂–MO_x-катализатора показало следующий порядок: Fe₂O₃ > Co₃O₄ > ZnO. Роль металлических добавок оказалась двойная: они стабилизируют частицы золота, предотвращая спекание, и обеспечивают активный кислород для реакции, одновременно подавляя восстановление ионов золота. Размеры наночастиц с различными добавками были одинаковыми и обеспечивали более высокую термическую стабильность катализатора.

4. Бинарные палладий-цинковые катализаторы

Палладий, подобно другим металлам платиновой группы (Pt, Rh), обладает высокой активностью в разложении метанола на CO и H₂. Селективное образование водорода парциальным окислением MeOH с воздухом в качестве окислителя было изучено на ряде Pd/ZnO-катализаторов,¹⁶³ приготовленных по стандартной методике насыщения с применением микроэмульсионного синтеза. Исследование катализаторов на активность проводили в интервале 230–300°C. Показано, что селективность по CO связана с размером частиц Pd: с их ростом уровень образования CO также

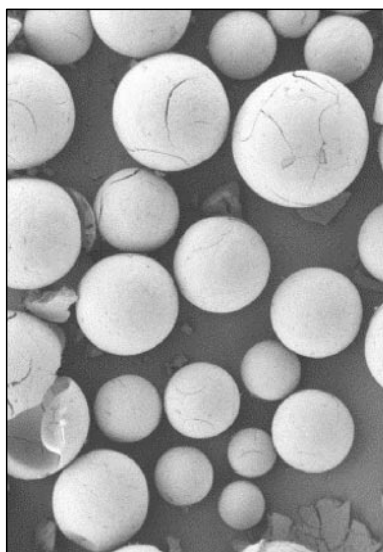


Рис. 22. Микрофотография Cu–ZrO₂–CeO₂-катализатора после прокаливании.¹⁵⁸

увеличивается. Исследован механизм парциального окисления метанола и показано, что сначала сжигается весь кислород и часть метанола. Осуществляется прямое парциальное окисление метанола с образованием воды и CO, далее идет паровая конверсия CO, в ходе которой образуются CO₂ и H₂, и наконец, когда весь кислород и вода истрачены, происходит разложение метанола на CO и 2 H₂.

Недавно было обнаружено, что Pd, нанесенный на ZnO, проявляет высокую активность и селективность по CO₂ в ПКМ, что ранее не обнаруживали у катализаторов из благородных металлов.¹⁶⁴ Катализатор Pd/ZnO в условиях ПКМ производит в основном CO₂ и H₂ с минимальным количеством CO. Авторы работы¹⁶⁵ обнаружили, что скорость и селективность процесса зависят от типа подложки. Например, 10%-ный Pd/ZnO-катализатор демонстрирует низкую скорость ПКМ, но селективность почти 100% по CO₂, а 10%-ный Pd/CeO₂-катализатор, наоборот, показывает высокую скорость ПКМ, но более низкую селективность по CO₂. Промышленные Cu-катализаторы, как известно, пирофорны и нестабильны при высоких температурах (> 270°C), тогда как Pd-катализаторы более стабильны и могут функционировать в более широком температурном интервале.

Высокоактивный и селективный Pd/ZnO-катализатор был разработан¹⁶⁶ для ПКМ. При изменении содержания Pd в катализаторе от 4.8 до 16.7 мас.% профили конверсии MeOH сдвигались в область более низких температур, и полная конверсия достигалась при температуре < 300°C. Наименьшую селективность по CO показал катализатор с 16.7 мас.% Pd. Газ, полученный на этом катализаторе (сухой, без азота), имел следующий состав (об.%): CO (1), CO₂ (26), H₂ (73). Для объяснения различия в селективностях по CO и CO₂ изучали ПКМ на Pd/ZnO- и Pd/CeO₂-катализаторах, варьируя как тип подложки, так и содержание Pd.¹⁶⁷ Выводы авторов полностью совпали с результатами работы¹⁶⁵. Они объяснили высокую селективность Pd/ZnO-катализатора по CO₂ более высокой плотностью кислотных центров, способствующих образованию CO₂, по сравнению с Pd/CeO₂, обладающим более высокой плотностью основных центров, предпочитающих для производства CO.

Исследование Pd/ZnO-катализаторов в АКМ проводили¹⁶⁸ при варьировании содержания Pd от 1 до 45 мас.%. Катализаторы изготавливали по методикам насыщения и соосаждения. Каталитическая активность сильно зависела от содержания Pd, наибольшие активность и селективность катализаторов достигались в интервале 5–37.5 мас.% Pd. Избыток Pd снижал активность катализатора и увеличивал уровень образования CO. Сравнение 20%-ного Pd/ZnO-катализатора с промышленным Cu/ZnO-катализатором показало (за 4 ч), что он стабильнее, дает более высокий выход водорода, однако уровень образования CO выше (8000 млн⁻¹ вместо 3300 млн⁻¹ в случае в Cu/ZnO).

Pd/ZnO-Катализатор, изготавливаемый методом соосаждения, модифицировали¹⁶⁹ вводом третьего металлического компонента (М) (М = Mg, Al, Zr, Ce, La, Ru или переходный металл первого ряда). Испытания проводили при 0.1 МПа. Оказалось, что допирование катализатора малым количеством Cr, Fe или Cu (М:Zn < 0.04 или М:Pd < 0.7) уменьшает образование CO и увеличивает производство водорода. Наоборот, уровень образования CO значительно возрастает при добавлении Co, Ni и Mg. Модифицирование добавкой Al, Zr, La, Ce, Ru или Mn также повышало в разной степени долю CO. Ввод третьего металлического элемента уменьшал размер кристаллов ZnO-носителя, в результате более малые Pd–Zn-кристаллиты были

получены при более высоких температурах восстановления. Взаимодействие добавленных компонентов с ZnO или с Pd ведет, с одной стороны, к образованию бинарных смешанных оксидов (ZnAl₂O₄, ZnCr₂O₄ и ZnFe₂O₄), а с другой стороны, образует элементный Pd дополнительно к сплаву Pd–Zn, что увеличивает количество CO.

Процесс АКМ на Pd–Zn–Al-катализаторе, который содержал 1–2% Pd и был приготовлен пропиткой шпинель-оксидной смеси (ZnAl₂O₄/ZnO), полученной путем термического разложения синтетического Zn–Al-гидроталцита, изучали в работе¹⁷⁰. Установлено, что металлическая фаза на 93–95% состояла из сплава Pd/Zn состава 1:1. Катализатор показал высокую активность (конверсия MeOH 100% при 450°C, селективности по CO 11.5%, по CO₂ 88.5%), что связано с высокой дисперсностью Pd/Zn-сплава. Присутствие малого количества несплавленной палладиевой фазы в катализаторе ведет к нежелательному образованию CO.

Изучено¹⁷¹ производство водорода путем разложения метанола на Pt/Al₂O₃-катализаторе и промотированном церием Pt–CeO₂/Al₂O₃-катализаторе. Промотированные церием Pt- и Pd-катализаторы проявляют одинаковую активность: при ~315°C достигается 100%-ная конверсия. Среди всех катализаторов система Pt (9%)–CeO₂ (10%)/Al₂O₃ показала наивысшую активность, превосходящую активность промышленного медного катализатора. Селективность по водороду составила > 99%.

Таким образом, Pd–Zn-катализаторы по активности сравнимы с Cu–Zn-катализаторами, а преимущество в стабильности и более широком интервале рабочих температур делает их реальными кандидатами на использование в реакторах топливного процессора. Для их внедрения необходимо решить проблему снижения концентрации CO хотя бы до уровня, получаемого на Cu–Zn-катализаторах.

5. «Каталитическая бумага» или Cu–Zn-катализаторы на керамическом волокне

Катализаторы конверсии метанола из медно-цинковых каталитических порошков были успешно изготовлены в виде бумагоподобных композитов (рис. 23), называемых «каталитическая бумага» (КБ);[†] в качестве матричных носителей катализаторов использовали керамические волокна.^{172–174}

Каталитические порошки изготавливали путем распыления зерен промышленного Cu/ZnO-катализатора и просеивания их через сито (100 меш). Бумажный композит состоял из каталитического порошка (1.5 г), керамического волокна (5 г), золя алюминия (1 г) и пульпы (древесной массы) (0.1–5.0 г). Композит термически обрабатывали в течение 24 ч при 350°C для извлечения органических компонентов. Пористая структура регулировалась добавкой пульпы. Были изготовлены 10 круглых образцов «каталитической бумаги» толщиной 1 мм, площадью 800 мм². Стопку из сложенных один на другой образцов (объем 8·10³ мм³) сравнивали с промышленным катализатором (из зерен) того же объема в условиях паровой конверсии MeOH. «Каталитическая бумага» показала более низкий уровень образования CO и

[†] Ранее этими же авторами сообщалось об изготовлении фотокаталитической бумаги, содержащей TiO₂ и цеолитные порошки. Практическое приложение такой катализатор нашел в фотокаталитическом разложении летучих органических компонентов и NO_x в помещениях, а также в извлечении химических веществ из воды. — S.Fukahori, H.Ichiura, T.Kitaoka, H.Tanaka. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1048 (2003).

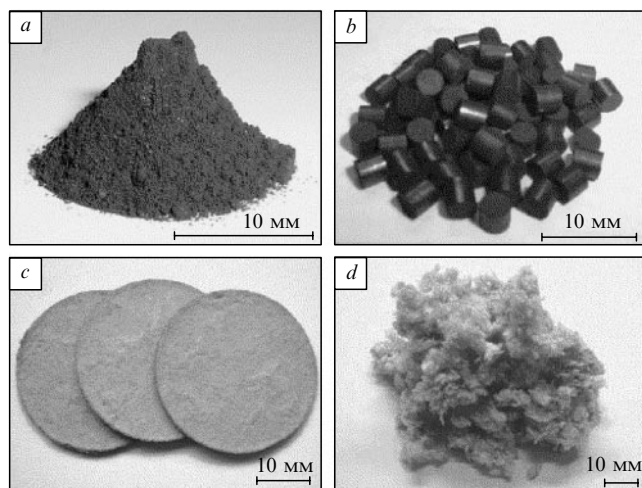


Рис. 23. Внешний вид катализаторов различной формы.¹⁷²
a — порошок, *b* — зерно, *c* — бумагоподобный Cu/ZnO-композит («каталитическая бумага»), *d* — смесь катализатор–волокно, имеющая тот же состав, что и «каталитическая бумага».

более высокую активность в производстве водорода, чем промышленный катализатор. Низкий уровень СО был обусловлен наличием большого объема макропор (70%), тогда как по размерам нанопор (10–20 нм) сравниваемые образцы катализаторов практически не различались. Сравнение автотермической конверсии метанола на каталитическом порошке, зернах и на «каталитической бумаге» было проведено при 250°C.¹⁷¹ Конверсия метанола была значительно выше на «каталитической бумаге», чем на промышленном катализаторе в виде зерен; по эффективности «бумага» была эквивалентна исходному каталитическому порошку. Производство водорода оказалось в два раза выше, чем на зернах. Концентрация СО в продуктивном газе обычно увеличивается в ростом конверсии MeOH, однако на «каталитической бумаге» она уменьшалась. По-видимому, уникальная пористая структура КБ изменила в лучшую сторону поток риформируемого газа, и, кроме того, АКМ проводится при температуре на 50°C ниже, чем ПКМ, что уменьшает вклад реакции, обратной паровой конверсии СО, т.е. производящей монооксид углерода.

Медно-цинковыми каталитическими порошками пропитывали керамическое и кремний-углеродное волокна и затем из них изготавливали «каталитическую бумагу».¹⁷⁴ Данный катализатор из-за высокой теплопроводности SiC-волокна показал более высокую конверсию MeOH и более низкий уровень образования СО, чем промышленный Cu–Zn-катализатор. Наличие в катализаторе SiC-волокна улучшало распределение тепла и, по-видимому, подавляло реакцию, обратную паровой конверсии СО.

Катализаторы, полученные по технологии изготовления бумаги, позволяют регулировать пористую структуру путем добавления пульпы, и, таким образом, с их помощью удастся достичь более высокой эффективности процесса производства водорода, чем на традиционных медно-цинковых катализаторах.

6. Слоистые двойные гидроксидные катализаторы

Каталитическое производство водорода в четырех реакциях (разложение, парциальное окисление, паровая и автотерми-

ческая конверсии метанола) было изучено на ряде слоистых двойных гидроксидных катализаторов (СДГ) (Mg/Al, Cu/Al, Co/Al и Ni/Al).^{5, 173, 174} СДГ-Катализаторы Co/Al и Ni/Al оказались активны во всех четырех реакциях. Основными продуктами были H₂, СО и/или СО₂ с малым количеством диметилового эфира (ДМЭ) и СН₄. Среди исследованных реакций АКМ была наиболее эффективна в отношении конверсии метанола и селективности по H₂. При 300°C в АКМ может быть получена 100%-ная конверсия MeOH с наиболее высокими значениями селективности по H₂ и СО₂ (СО только следы) на Co/Al-СДГ-катализаторе.⁶ Замена части Al на Sn в Ni/Al- и Co/Al-СДГ-катализаторах подавляла конверсию метанола, но одновременно подавляла образование ДМЭ и СН₄ и увеличивала селективность по H₂. Присутствие Sn в Ni/Al- и Co/Al-СДГ-катализаторах улучшало их восстанавливаемость. Наиболее активным катализатором в ПКМ был Cu/Al-СДГ, который становился активным при 230°C. Катализаторы Ni/Al и Co/Al-СДГ также были активны в ПКМ, но активировались при 315–320°C.¹⁷⁵ Для Ni/Al-СДГ-катализатора основным реакционным маршрутом было разложение метанола. Не наблюдалось активности Mg/Al-СДГ-катализатора в ПКМ. Восстанавливаемость дивалентных катионов, присутствующих в СДГ, была критическим параметром в определении активности катализаторов. В Cu/Al-СДГ-катализаторе катионы Cu²⁺ легко восстанавливались, и поэтому он был наиболее активным в ПКМ. Введение ионов благородных металлов (Au, Rh или Ir) в Ni/Al-СДГ-катализатор с частичной заменой Al значительно ускоряло реакцию метанирования.¹⁷⁶ Метан — нежелательный побочный продукт, и его производство резко уменьшает выход водорода. По-видимому, Ni/Al-СДГ-катализаторы, модифицированные указанными благородными металлами, не подходят для производства водорода из метанола.

7. Высокотемпературные Ir-катализаторы и биметаллические Ir–Pt-катализаторы

Катализаторы из Ir и Ir–Pt на различных подложках для высокотемпературной (~400°C) паровой конверсии метанола исследованы в работе¹⁷⁷. Ранее рассмотренные Pd/ZnO-катализаторы, хотя и показали более высокую селективность по СО₂, чем традиционные системы Cu/ZnO, однако могут использоваться при температуре ниже 300°C. Новые катализаторы Ir/Al₂O₃, Ir/ZrO₂, Ir/CeO₂ и Ir/CeO₂–ZrO₂ обнаруживают более высокую активность и стабильность при температурах вплоть до 400°C и могут быть интегрированы с Pd-мембранным реактором. Четыре типа подложек были испытаны, чтобы определить их влияние на характеристики катализатора. Выяснилось, что Ir, нанесенный на CeO₂, проявляет наибольшую активность в ПКМ. Характеристики Ir/CeO₂-катализатора, особенно его стабильность, могут быть значительно улучшены при использовании в качестве подложки смешанного оксида CeO₂–ZrO₂ вместо CeO₂ (оптимальный состав CeO₂:ZrO₂ = 1:1). Добавка Pt в катализатор Ir/CeO₂–ZrO₂ приводит к синергетическому эффекту с Ir, что позволяет эффективно снижать выход СО и повышать содержание H₂ в риформате. Оптимальный биметаллический Ir–Pt-катализатор (0.3 мас.% Ir–0.3 мас.% Pt на подложке CeO_{0.5}ZrO_{0.5}O₂) показал наивысшую стабильность и активность в течение 200 ч, что превосходит аналогичные параметры традиционных Cu/ZnO-катализаторов.

8. Катализаторы селективного окисления СО

Медные катализаторы, нанесенные на смешанные оксиды, достаточно хорошо извлекают СО из продуктового газа ПКМ в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Хотя Cu–ZnO/Al₂O₃-катализатор показывает превосходную активность в ПКМУ, для топливного элемента с протонообменной мембраной требуется снизить содержание СО до ≤ 10 млн^{–1}. Извлечение СО до следовых количеств реакцией ПКМУ из риформата представляет определенные трудности из-за наличия большого количества водорода в продуктовой газе. Однако добавление малых количеств O₂ (~2 об.%) в риформат эффективно снижает содержание СО (до 100 млн^{–1}) при проведении селективного окисления на катализаторе 30 мас.% Cu–ZnO/Al₂O₃ при температуре 150°C.¹⁷⁸ Степень извлечения СО тем выше, чем ниже температура и выше концентрация кислорода. Селективное окисление СО в избытке водорода было исследовано на CuO/Ce_xSn_{1–x}O₂-катализаторе.¹⁷⁹ Наиболее активным оказался катализатор 7 мас.% CuO/Ce_{0.9}Sn_{0.1}O₂, его активность превосходила активность катализатора с таким же содержанием CuO на чистом CeO₂. Кроме того, температура полной конверсии MeOH на первом катализаторе (80–85°C) была ниже на 15°C, чем на втором (95–100°C). Катализатор 7 мас.% CuO/Ce_{0.9}Sn_{0.1}O₂ почти неактивен в окислении водорода при температуре ниже 110°C. Активность этого катализатора сравнима с активностью 5 мас.% Pt/Al₂O₃-катализатора, но его селективность много выше.

Закономерности селективного окисления СО в режиме воспламенения поверхности модифицированного платинового катализатора и Ru/Al₂O₃-катализатора исследованы в работах^{180,181}. Разработан катализатор 0.1% Ru/Al₂O₃, позволяющий в режиме воспламенения поверхности снизить остаточное содержание СО с 0.8 об.% до 10–15 млн^{–1} при отношении O₂:CO = 1 даже в присутствии H₂O и CO₂ (до 20 об.%) при объемных скоростях 100 л·г^{–1}·ч^{–1}. Четыре монолитных катализатора из кордиерита, покрытого γ-Al₂O₃ с нанесенными Pt, Pd, Rh и Ru, исследовались для селективного окисления СО в условиях, необходимых для работы топливного элемента с протонообменной мембраной.¹⁸² Реакционная смесь, состоявшая из (об.%) СО (1), O₂ (1), CO₂ (20), H₂ (50) (сухой газ) и N₂, моделировала реальный газ конверсии метанола. Установлено, что 0.5 мас.% Pt/Al₂O₃-катализатор наиболее активен и селективен по CO₂. В одностадийном реакторе с добавлением 1 об.% O₂ (O₂:CO = 1:1) удалось снизить содержание СО с 10 000 до < 70 млн^{–1}. Катализатор был очень стабилен в течение 1000 ч испытаний, и только после 900 ч концентрация СО поднялась до 100 млн^{–1}. Катализатор был масштабирован и успешно использован для питания водородом ПОМТЭ мощностью 5 кВт. Разработаны^{183,184} кинетические модели паровой конверсии СО на промышленном Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе и селективного окисления СО на Pt–Fe/Al₂O₃-катализаторе. Результаты работ^{185–187} подтверждают, что золотые катализаторы являются потенциальными кандидатами для промышленных приложений, в особенности для селективного окисления СО.^{188,189}

9. Мембрана как катализатор конверсии метанола

Паровая конверсия метанола была выполнена на промышленном CuO/ZnO-катализаторе, а также с двумя модифицированными 1% Pd–CuO/ZnO- и 1% La₂O₃–CuO/ZnO-катализаторами при температурах 270, 310 и 350°C и давлениях 0.1, 0.4 и 0.9 МПа.^{190,191} Обнаружен неожиданный рост

скорости прямой реакции ПКМ на 50–100% по сравнению со скоростью той же реакции без Pd-мембраны. Это явление связано со спилловером водорода, т.е. с прямым переносом вновь образованного водорода на медном катализаторе к поверхности мембраны. Наличие CuO/ZnO-катализатора на мембране увеличивает проницаемость H₂ через мембрану. Это показывает, что спилловер водорода играет роль «кинетического моста», связывающего каталитический центр и поверхность мембраны. Таким образом, более высокая конверсия MeOH в реакторе с мембраной связана с быстрым освобождением каталитического центра от водорода, а не с уменьшением скорости обратной реакции, как это предполагалось ранее.

10. Сравнение катализаторных систем конверсии метанола

Проведено¹⁰² сравнение трех катализаторных систем (зерновой слой; пеноблок, покрытый катализатором; теплообменник со стенкой, покрытой катализатором) в процессе паровой конверсии метанола. Использовали стандартный промышленный медный катализатор конверсии метанола: в неподвижном слое зерно 3 мм, общий вес 74 г; для пеноблока в виде алюминиевого цилиндра длиной 10 см и диаметром 5 см общая масса катализатор 17 г; для теплообменника из алюминия объемом 0.23 л с каталитической стенкой катализатор общей массы 18 г. При высокой конверсии метанола (>95%) температуры процесса различались: для неподвижного слоя — 280°C, для пеноблока — 250°C, для теплообменника — 230°C. Через 150 ч системы с катализаторным покрытием дезактивировались в большей степени (10–15%), чем неподвижный слой (1.5%), что вызвано малым содержанием активного компонента в алюминиевой структуре. Однако, увеличивая температуру через 150 ч на 10°C, удалось в течение 450 ч поддерживать высокую конверсию метанола (>90%). Для реактора теплообменного типа максимум производительности по водороду составил 650 л·ч^{–1} при скорости подачи сырья 3600 ч^{–1}, давлении 0.15 МПа и конверсии метанола 70%. При температуре 320°C (конверсия MeOH >90%) концентрация СО на выходе возрастала до 8000 млн^{–1}. Чтобы обеспечить мощность 20 кВт для пассажирского автобуса, реактор-теплообменник должен иметь объем 6 л. Преимущества метанольных реакторов с устройствами, покрытыми катализатором, по сравнению с реакторами с неподвижным слоем катализатора состоят в том, что у них нет проблем с теплопереносом, отсутствуют «горячие» и «холодные» точки на входе сырья в реактор, меньше перепад давления в реакторе, лучше динамический отклик при запуске и переходных режимах.¹⁹²

IV. Заключение

Рассмотренный в обзоре материал убедительно демонстрирует быстрое развитие производства водорода из метанола для стационарных, мобильных и портативных энергоустановок на топливных элементах. На производство водорода (~50 млн т = 550 млн м³) тратится 2% вырабатываемой в мире энергии.^{193,194} Для производства 1 н.м³ H₂ требуется ~0.65 кг метанола. Большинство специалистов считают его наиболее перспективным (после водорода) топливом для электромобиля. Начиная с 2004 г. в США прекращены все работы по разработке топливных процессоров с получением водорода из бензина.

Количество автомобилей, загрязняющих окружающую среду, достигает в мире 705 млн, а к 2050 г. их станет в три

раза больше, прежде всего за счет Китая.¹⁹³ С учетом того что 97% топлива для транспорта получают из нефти, необходимо сократить объемы ее потребления, чтобы снизить выбросы соединений углерода. В ближайшее десятилетие наибольший интерес будут представлять не новые автомобили с минимальным потреблением нефтепродуктов, а электромобили и водородные транспортные средства с экологически чистыми силовыми установками.¹⁹⁵ При использовании водорода в топливных элементах автомобиля суммарный выброс парникового газа в пересчете на 1 км пути составит 110 г, для гибрида — 150 г, а для машины с двигателем внутреннего сгорания — 195 г. Существует два способа доставки водорода на автомобиль: заправка в баллоны и производство непосредственно на борту транспортного средства. Первый способ в 2005 г. продемонстрировали компании Honda и Toyota на прототипе автомобиля, преодолевшем 450 км с водородным баком под давлением 70.0 МПа. С объемом водородного бака в два раза большим при том же давлении новый экомобиль компании Toyota проехал 560 км от Осаки до Токио.¹⁹⁶ Это означает, что Япония готова перейти на экологически чистое топливо, хотя массовый выпуск таких автомобилей пока невозможен из-за их высокой стоимости.

Однако количество водородных заправочных станций в мире мало (~100 против 170 тыс. бензозаправок), поэтому целесообразнее производить водород на борту автомобиля. Несмотря на то что существуют¹⁹⁷ обоснованные расчеты, показывающие, что цена развития водородной инфраструктуры ниже затрат на создание бортовых топливных процессоров, в настоящее время предпочтение отдается разработке компактных, надежных, обладающих большим ресурсом бортовых ТП. Ведутся широкие исследования по катализаторам и реакторам для ТП. Как только количество автомобилей с топливными элементами достигнет 25% от общего числа (по расчетам авторов работы¹⁹⁶, для США достаточно 0.83%, т.е. ≥ 1.5 млн автомобилей), заправка водорода в баллоны станет выгоднее, чем получение на борту.¹⁹³ К сожалению, не удастся создать дешевый мульти-топливный реактор для БТП, работающий на различных топливах (начиная от природного газа и кончая дизельным топливом).¹⁹⁸ Для снижения цены применения топливных элементов и системы конверсии метанольного топлива в стационарных, мобильных и портативных энергоустановках необходимы международные программы по кооперации. Такие программы должны быть междисциплинарными и включать нефтеперерабатывающую промышленность, автомобильную индустрию, производство катализаторов, научные институты и университеты, а также правительства и законодательные власти.

Автор выражает благодарность академику В.Н.Пармону и доктору химических наук Л.Л.Макашину за обсуждение некоторых тем обзора и ценные рекомендации.

Литература

1. *Химия и бизнес*, **3** (61), 63 (2004)
2. L.Schlapbach, A.Zittel. *Nature (London)*, **414**, 353 (2001)
3. Д.Петровик, С.Сатьяпал, Д.Томас. *В мире науки*, (8), 63 (2007)
4. В.И.Симагина, О.В.Нецкина, О.В.Комова. *Альтер. энергетика и экология*, (10), 54 (2007)
5. U.Bünger, W.Zittel. *Appl. Phys.*, **A**, **72**, 147 (2001)
6. S.Velu, K.Suzuki, T.Osaki. *Catal. Lett.*, **69**, 43 (2000)
7. S.Velu, K.Suzuki, M.P.Kapoor, F.Ohashi, T.Osaki. *Appl. Catal.*, **A**, **213**, 47 (2001)
8. J.Agrell, H.Birgersson, M.Boutonnet. *J. Power Sources*, **106**, 249 (2002)
9. S.Velu, K.Suzuki. *Top. Catal.*, **22**, 235 (2003)
10. S.T.Yong, K.Hidajat, S.Kawi. *J. Power Sources*, **131**, 91 (2004)
11. Y.Matsura, K.Tanaka, N.Tode, T.Yazawa, M.Har. *J. Mol. Catal. A*, **152**, 157 (2000)
12. L.Alejo, R.Lago, M.A.Peña, J.L.G.Fierro. *Appl. Catal.*, **A**, **162**, 281 (1997)
13. S.Velu, K.Suzuki, M.Okazaki, M.P.Kapoor, T.Osaki, F.Ohashi. *J. Catal.*, **194**, 373 (2000)
14. L.F.Brown. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 381 (2001)
15. S.Song. *Catal. Today*, **77**, 17 (2002)
16. R.Dillon, S.Srinivasan, A.S.Arico, V.Antonucci. *J. Power Sources*, **127**, 112 (2004)
17. M.J.Ogden, M.M.Steinbugler, T.G.Kreutz. *J. Power Sources*, **79**, 143 (1999)
18. A.Doster, A.Lamm. *J. Power Sources*, **84**, 194 (1999)
19. E.D.Doss, R.Kumar, R.K.Ahluwalia, M.Krumpelt. *J. Power Sources*, **102**, 1 (2001)
20. X.Yan, S.Wang, X.Li, M.Hou, Z.Yuan, D.Li, L.Pan, C.Zang, J.Liu, P.Ming, B.Yi. *J. Power Sources*, **162**, 1265 (2006)
21. M.P.Harold, B.N.G.Kolios. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 2551 (2003)
22. J.D.Holladay, E.O.Jones, R.A.Dagle, G.G.Xia, C.Cao, Y.Wang. *J. Power Sources*, **131**, 69 (2004)
23. G.-G.Park, S.-D.Yim, Y.-G.Yoon, W.-Y.Lee, C.-S.Kim, D.-J.Seo, K.Eguchi. *J. Power Sources*, **145**, 702 (2005)
24. L.Pan, S.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 447 (2006)
25. Y.C.Byun, Y.Kwon, J.Choe, K.H.Song. In *AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings*. Atlanta, GA, 2005. 132AB/1 – 132AB/5
26. B.A.Peppley, J.C.Amphlett, L.M.Kearns, R.F.Mann, P.R.Roberge. *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, **32**, 831 (1997)
27. J.C.Amphlett, R.F.Mann, B.A.Peppley, P.R.Roberge, A.Rodrigues, J.P.Salvador. *J. Power Sources*, **71**, 179 (1998)
28. L.Capobianco, Z.Del Prete, P.Schifvetti, V.Violante. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1079 (2006)
29. T.A.Semelsberger, R.L.Borup. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 425 (2005)
30. Пат. 5939025 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 132319 (1999)
31. Пат. 5938800 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 146955 (1999)
32. Пат. 19804286 Германия; *Chem. Abstr.*, **131**, 131915 (1999)
33. PCT Int. Appl. WO 9961368 (1999)
34. Пат. 10010009 Германия; *Chem. Abstr.*, **133**, 210204 (2000)
35. Пат. 1203187 Китай; *Chem. Abstr.*, **132**, 209853 (2000)
36. Пат. 967005 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 66625 (2000)
37. Пат. 19902926 Германия; *Chem. Abstr.*, **133**, 152635 (2000)
38. Пат. 995716 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 281464 (2000)
39. Пат. 977293 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 110641 (2000)
40. Пат. 2000154001 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 6531 (2000)
41. Пат. 2000219501 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 165769 (2000)
42. Пат. 2000281308 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 311469 (2000)
43. Пат. 2000281307 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 311502 (2000)
44. Пат. 974393 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 109846 (2000)
45. Пат. 2000281306 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 298780 (2000)
46. Пат. 2001302202 Япония; *Chem. Abstr.*, **135**, 332943 (2001)
47. Пат. 2001080904 Япония; *Chem. Abstr.*, **134**, 254326 (2001)
48. Пат. 2001089102 Япония; *Chem. Abstr.*, **134**, 268741 (2001)
49. Пат. 2001089104 Япония; *Chem. Abstr.*, **134**, 268738 (2001)
50. PCT Int. Appl. WO 2003076062
51. Пат. 2003215374 США; *Chem. Abstr.*, **139**, 367284 (2003)
52. Пат. 6746650 США; *Chem. Abstr.*, **140**, 426185 (2004)
53. Пат. 2005170737 Япония; *Chem. Abstr.*, **143**, 80399 (2005)
54. PCT Int. Appl. WO 2005033003
55. B.Emonts, J.B.Hahsen, S.L.Jorgensen, B.Höhlein, R.Peters. *J. Power Sources*, **71**, 288 (1998)
56. W.Wiese, B.Emonts, R.Peters. *J. Power Sources*, **84**, 187 (1999)
57. B.Emonts, J.B.Hahsen, H.Schmidt, T.Grube, B.Höhlein, R.Peters, A.Tschauder. *J. Power Sources*, **86**, 228 (2000)

58. R.Peters, H.G.Düsterwald, B.Höhlein. *J. Power Sources*, **86**, 507 (2000)
59. B.Lindström, L.Pettersson. *J. Power Sources*, **118**, 71 (2003)
60. J.R.Lattner, M.P.Harold. *Catal. Today*, **120**, 78 (2007)
61. N.Edwards, S.R.Ellis, J.C.Frost, S.E.Golunski, A.N.J.van Kuelen, N.G.Linderwald, J.G.Reinkingh. *J. Power Sources*, **71**, 123 (1998)
62. S.Golunski. *Platinum Met. Rev.*, **42**, 2 (1998)
63. L.Pan, S.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 973 (2005)
64. T.Take, T.Yachi, M.Tomura, H.Kameyama. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, 75 (2003)
65. A.Morillo, A.Freund, C.Merten. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4624 (2004)
66. M.Lyubovsky, S.Roychoudhury. *Appl. Catal., B*, **54**, 203 (2004)
67. Б.Н.Лукьянов. *Химия в интересах устойчив. развития*, **15**, 625 (2007)
68. J.R.Lattner, M.P.Harold. *Appl. Catal., B*, **56**, 149 (2005)
69. J.Han, I.-s.Kim, K.-S.Choi. *J. Power Sources*, **86**, 223 (2000)
70. J.Han, S.-M.Lee, H.Chang. *J. Power Sources*, **112**, 484 (2002)
71. J.Han, I.-s.Kim, K.-S.Choi. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 1043 (2002)
72. Y.-M.Lin, M.-H.Rei. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 211 (2000)
73. Y.-M.Lin, M.-H.Rei. *Catal. Today*, **67**, 77 (2001)
74. G.Kolios, A.Gritsch, A.Morillo, U.Tuttli, J.Bernnat, F.Opferkuch, G.Eigenberger. *Appl. Catal., B*, **70**, 16 (2007)
75. B.K.R.Nair, M.P.Harold. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 6616 (2006)
76. A.Basile, F.Gallucci, L.Paturzo. *Catal. Today*, **104**, 244 (2005)
77. A.Basile, F.Gallucci, L.Paturzo. *Catal. Today*, **104**, 251 (2005)
78. A.Basile, S.Tosti, G.Capannelli, G.Vitulli, A.Iulianelli, F.Gallucci, E.Drioli. *Catal. Today*, **118**, 237 (2006)
79. E.Kikuchi, S.Kawabe, M.Matsukata. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 93 (2003)
80. J.Huang, L.El-Azzami, W.S.W.Ho. *J. Membr. Sci.*, **261**, 67 (2005)
81. K.Kusakabe, S.Fumio, T.Eda, M.Oda, K.-I.Sotowa. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 989 (2005)
82. K.Kusakabe, K.-I.Sotowa, Y.Hasegawa. *Burni Gijutsu*, **34**, 9 (2004)
83. L.Kiwi-Minsker, A.Renken. *Catal. Today*, **110**, 2 (2005)
84. S.K.Ajmera, C.Delattre, M.A.Schmidt, K.F.Jensen. *J. Catal.*, **209**, 401 (2002)
85. W.Ehrfeld, V.Hessel, H.Löwe. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000
86. W.Menz, J.Mohr, O.Paul. *Microsystem Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
87. V.Hessel, S.Hardt, H.Löwe. *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
88. Н.П.Беляева. *Каталлиз в пром-ти*, **2**, 16 (2004)
89. Л.Л.Макашин, В.Н.Пармон. *Рос. хим. журн.*, **50** (6), 19 (2006)
90. G.-G.Park, D.J.Seo, S.-H.Park, Y.-G.Yoon, C.-S.Kim, W.-L.Yoon. *Chem. Eng. J.*, **101**, 87 (2004)
91. J.Y.Won, H.K.Jun, M.K.Jeon, S.I.Woo. *Catal. Today*, **111**, 158 (2006)
92. C.Cao, Y.Wang, J.D.Holladay, E.O.Jones, D.R.Palo. *AIChE J.*, **51**, 982 (2005)
93. C.Cao, G.Xia, J.Holladay, E.Jones, Y.Wang. *Appl. Catal., A*, **262**, 19 (2004)
94. V.Cominos, S.Hardt, V.Hessel, G.Kolb, H.Löwe, M.Wichert, R.Zapf. *Chem. Eng. Commun.*, **192**, 685 (2005)
95. X.Yu, S.-T.Tu, Z.Wang, Y.Qi. *J. Power Sources*, **150**, 57 (2005)
96. X.Yu, S.-T.Tu, Z.Wang, Y.Qi. *Chem. Eng. J.*, **116**, 123 (2006)
97. P.Reuse, A.Renken, K.Hass-Santo, O.Cörke, K.Schubert. *Chem. Eng. J.*, **101**, 133 (2004)
98. G.Chen, S.Li, Q.Yuan. *Catal. Today*, **120**, 63 (2007)
99. M.S.Lim, M.R.Kim, J.Noh, S.I.Woo. *J. Power Sources*, **140**, 66 (2005)
100. J.D.Holladay, E.O.Jones, M.Phelps, J.Hu. *J. Power Sources*, **108**, 21 (2002)
101. A.Y.Tonkovich, J.L.Zilka, M.J.LaMont, Y.Wang, R.S.Wegeng. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2947 (1999)
102. P.J.de Wild, M.J.F.M.Verhaak. *Catal. Today*, **60**, 3 (2000)
103. A.V.Pattekhar, M.V.Kothare, S.V.Karnik, M.K.Hatalis. In *Proceedings of the 2002 AIChE Annual Meeting*. Indianapolis, IN, 2002. P. 17
104. M.V.Kothare. *Copm. Chem. Eng.*, **30**, 1725 (2006)
105. Пат. 2004179980 США; *Chem. Abstr.*, **141**, 246134 (2003)
106. A.V.Pattekhar, M.V.Kothare. *J. Microelectromech. Syst.*, **13**, 7 (2004)
107. A.V.Pattekhar, M.V.Kothare. *J. Power Sources*, **147**, 116 (2005)
108. W.Qu, I.Mudawar. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **46**, 2737 (2003)
109. G.-G.Park, D.-J.Seo, S.-H.Park, Y.-G.Yoon, C.-S.Kim, W.-L.Yoon. *Chem. Eng. J.*, **101**, 87 (2004)
110. G.-G.Park, S.-D.Yim, Y.-G.Yoon, C.-S.Kim, D.-J.Seo, S.-H.Park, K.Eguchi. *Catal. Today*, **110**, 108 (2005)
111. Y.Kawamura, N.Ogura, T.Yamamoto, A.Igarashi. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1092 (2006)
112. D.R.Palo, J.D.Holladay, R.T.Rozmiarek, C.E.Guzman-Leong, Y.Wang, J.Hu, Y.-H.Chin, R.A.Dagle, E.G.Baker. *J. Power Sources*, **108**, 28 (2002)
113. T.Terazaki, M.Nomura, K.Takeyama, O.Nakamura, T.Yamamoto. *J. Power Sources*, **145**, 691 (2005)
114. M.Schuessler, M.Portscher, U.Limbeck. *Catal. Today*, **79–80**, 511 (2003)
115. C.Horny, A.Renken, L.Kiwi-Minsker. *Catal. Today*, **120**, 45 (2007)
116. A.F.Ghenciu. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 389 (2002)
117. R.Peters. In *Fuel Processors. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 6*. Wiley, Weinheim, 2008. P. 3045
118. J.A.Christiansen. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1670 (1921)
119. R.O.Idem, N.N.Bakhshi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1548 (1995)
120. H.Takahashi, K.Takahashi, N.Takezawa. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 303 (1994)
121. J.S.Lee, K.I.Moon, S.H.Lee, S.Y.Lee, Y.G.Kim. *Catal. Lett.*, **34**, 93 (1995)
122. N.Takezawa, M.Shimokawabe, H.Hiramatsu, H.Sugiura, T.Asakawa, H.Kobayashi. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 191 (1987)
123. D.Wang, L.Ma, C.J.Jiang, D.L.Trimm, M.S.Wainwright, D.H.Kim. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1379 (1996)
124. B.Lindström, L.Pettersson. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 923 (2001)
125. B.Lindström, L.Pettersson, P.G.Menon. *Appl. Catal., A*, **234**, 111 (2002)
126. B.Lindström, L.Pettersson. *J. Power Sources*, **106**, 264 (2002)
127. J.P.Breen, J.R.H.Ross. *Catal. Today*, **51**, 521 (1999)
128. J.Agrell, H.Birgersson, M.Boutonnet, I.Melián-Cabrera, R.M.Navarro, J.L.G.Fierro. *J. Catal.*, **219**, 389 (2003)
129. S.Catillon, C.Louis, R.Rouget. *Top. Catal.*, **30–31**, 463 (2004)
130. T.Shishido, Y.Yamamoto, H.Morioka, K.Takaki, K.Takehira. *Appl. Catal., A*, **263**, 249 (2004)
131. H.Purnama, T.Ressler, R.E.Jentoft, H.Serijanto, R.Schlögl, R.Schomäcker. *Appl. Catal., A*, **259**, 83 (2004)
132. X.-r.Zang, P.-f.Shi, C.-t.Liu. *Ranliao Huaxue Xuebao*, **31**, 284 (2003)
133. X.Zang, P.Shi. *J. Mol. Catal. A.*, **194**, 99 (2003)
134. T.Takeguchi, Y.Kani, M.Inoue, K.Eguchi. *Catal. Lett.*, **83**, 49 (2002)
135. X.Huang, L.Ma, M.S.Wainwright. *Appl. Catal., A*, **257**, 235 (2004)
136. A.Houteit, H.Mahzoul, P.Ehrburger, P.Bernhardt, P.Légaré, F.Garin. *Appl. Catal., A*, **306**, 22 (2006)
137. V.Agarwal, S.Patel, K.K.Pant. *Appl. Catal., A*, **279**, 155 (2005)
138. B.A.Peppley, J.C.Amphlett, L.M.Kearns, R.F.Mann. *Appl. Catal., A*, **179**, 21 (1999)
139. B.A.Peppley, J.C.Amphlett, L.M.Kearns, R.F.Mann. *Appl. Catal., A*, **179**, 31 (1999)
140. J.Sun, I.S.Metcalfé, M.Sahibzada. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3868 (1999)
141. N.Iwasa, W.Nomura, T.Mayanagi, S.-i.Fujita, M.Arai, N.Takezawa. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37**, 286 (2004)
142. C.Fukuhara, H.Ohkura, K.Y.Kamata, Y.Muracami, A.Igarashi. *Appl. Catal., A*, **273**, 125 (2004)

143. М.Г.Калчев, А.А.Андреев, Н.С.Зотов. *Кинетика и катализ*, **36**, 894 (1995)
144. А.А.Андреев, М.Г.Калчев, Г.Христов, Д.Х.Андреева. *Кинетика и катализ*, **36**, 902 (1995)
145. P.Pfeifer, K.Schubert, G.Emig. *Appl. Catal., A*, **286**, 175 (2005)
146. K.Geissler, T.Newson, F.Vogel, T.B.Truong, P.Hottinger, A.Wokaun. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 289 (2001)
147. P.Miszeý, E.Newson, T.B.Truong, P.Hottinger. *Appl. Catal., A*, **213**, 233 (2001)
148. J.L.G.Fierro. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, 177 (2000)
149. T.L.Reitz, S.Ahmed, M.Krumpelt, R.Kumar, H.H.Kung. *J. Mol. Catal. A*, **162**, 275 (2000)
150. J.Agrell, K.Hasselbo, K.Jansson, G.Sven, M.Järås, M.Boutonnet. *Appl. Catal., A*, **211**, 239 (2001)
151. J.B.Wang, C.-H.Li, T.-J.Huang. *Catal. Lett.*, **103**, 239 (2005)
152. Z.Wang, J.Xi, W.Wang, G.J.Lu. *J. Mol. Catal. A*, **191**, 123 (2003)
153. С.А.Соловьев, А.Ю.Капран, С.Н.Орлик. *Теорет. и эксперим. химия*, **43**, 299 (2007)
154. Пат. 721799 Европа; *Chem. Abstr.*, **125**, 119316 (1996)
155. Пат. 2317992 Канада; *Chem. Abstr.*, **134**, 369001 (2000)
156. H.Purnama, F.Girgsdies, T.Ressler, J.H.Schattka, R.A.Caruso, R.Schomäcker, R.Schlögl. *Catal. Lett.*, **94**, 61 (2004)
157. D.G.Löffler, S.D.McDermott, C.N.Renn. *J. Power Sources*, **114**, 15 (2003)
158. A.Mastalir, B.Frank, A.Szzybalski, H.Sorijanto, A.Deshpande, M.Neiderberger, R.Schomäcker, R.Schlögl, T.Ressler. *J. Catal.*, **230**, 464 (2005)
159. H.Oguchi, H.Kanai, K.Utani, Y.Matsumura, S.Imamura. *Appl. Catal., A*, **293**, 64 (2005)
160. W.Cao, G.Chen, S.Li, Q.Yuan. *Chem. Eng. J.*, **119**, 93 (2006)
161. F.-W.Chang, H.-Y.Yu, L.S.Roselin, H.-C.Yang, T.-C.Ou. *Appl. Catal., A*, **302**, 157 (2006)
162. M.L.Cubeiro, J.L.G.Fierro. *Appl. Catal., A*, **168**, 307 (1998)
163. J.Agrell, G.Germani, S.G.Jaras, M.Boutonnet. *Appl. Catal., A*, **242**, 233 (2003)
164. N.Iwasa, S.Masuda, N.Ogawa, N.Takezawa. *Appl. Catal., A*, **125**, 145 (1995)
165. N.Iwasa, T.Mayanagi, N.Ogawa, K.Sakata, N.Takezawa. *Catal. Lett.*, **54**, 119 (1998)
166. Y.-H.Chin, R.Dagle, J.Hu, A.C.Dohnalkova, Y.Wang. *Catal. Today*, **77**, 79 (2002)
167. E.S.Ranganathan, S.K.Bej, L.T.Thompson. *Appl. Catal., A*, **289**, 153 (2005)
168. S.Liu, K.Takahashi, K.Uematsu, M.Ayabe. *Appl. Catal., A*, **283**, 125 (2005)
169. S.Liu, K.Takahashi, K.Uematsu, M.Ayabe. *Appl. Catal., A*, **277**, 265 (2004)
170. M.Lenarda, L.Storaro, R.Frattini, M.Casagrande, M.Marchiori, G.Capannelli, C.Uliana, F.Ferrari, R.Ganzerla. *Catal. Commun.*, **8**, 467 (2007)
171. J.C.Brown, E.Gulari. *Catal. Commun.*, **8**, 431 (2004)
172. S.Fukahori, T.Kitaoka, A.Tomoda, R.Suzuki, H.Warishi. *Appl. Catal., A*, **300**, 155 (2006)
173. H.Koga, S.Fukahori, T.Kitaoka, A.Tomoda, R.Suzuki, H.Warishi. *Appl. Catal., A*, **309**, 263 (2006)
174. S.Fukahori, H.Koga, T.Kitaoka, A.Tomoda, R.Suzuki, H.Warishi. *Appl. Catal., A*, **310**, 138 (2006)
175. S.R.Segal, K.B.Anderson, K.A.Carrado, C.L.Marshall. *Appl. Catal., A*, **231**, 215 (2002)
176. C.Qi, J.C.Amphlett, B.A.Peppley. *Catal. Lett.*, **104**, 57 (2005)
177. C.Zhang, Z.Yuan, N.Liu, S.Wang, S.Wang. *Fuel Cells*, **6**, 466 (2006)
178. K.Eguchi, S.-i.Yano, T.Utaka, K.Sekizawa, H.Arai. *Sci. Technol. Catal.*, 445 (1998)
179. Y.-Z.Chen, B.-J.Liaw, C.-W.Huang. *Appl. Catal., A*, **302**, 168 (2006)
180. А.Я.Розовский, М.А.Кипнис, Э.А.Волнина, Г.И.Лин, П.В.Самохин. *Кинетика и катализ*, **45**, 654 (2004)
181. А.Я.Розовский, М.А.Кипнис, Э.А.Волнина, П.В.Самохин, Г.И.Лин. *Кинетика и катализ*, **49**, 99 (2008)
182. S.Zhou, Z.Yuan, S.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 924 (2006)
183. Y.Choy, H.G.Stenger. *J. Power Sources*, **124**, 432 (2003)
184. Y.Choy, H.G.Stenger. *J. Power Sources*, **129**, 246 (2004)
185. G.C.Bond, D.T.Thompson. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319 (1999)
186. G.J.Hutchings. *Catal. Today*, **72**, 11 (2002)
187. N.A.Hodge, C.J.Kiely, R.Whyman, M.R.H.Siddiqui, G.J.Hutchings, Q.A.Pankhurst, F.E.Wagner, R.R.Rajaram, S.E.Golunski. *Catal. Today*, **72**, 133 (2002)
188. R.J.H.Griesel, C.J.Weststrate, A.Goossens, M.W.J.Crajié, A.M.van der Kraan, B.E.Nieuwenhuys. *Catal. Today*, **72**, 123 (2002)
189. R.J.H.Griesel, B.E.Nieuwenhuys. *J. Catal.*, **199**, 48 (2001)
190. B.M.H.Rei, C.K.Tsui, C.W.Pan, Y.M.Lin. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 103 (2002)
191. B.M.H.Rei, G.T.Yeh, C.W.Pan. *Catal. Today*, **97**, 167 (2004)
192. A.Karim, J.Bravo, D.Gorm, T.Conant, A.Datye. *Catal. Today*, **110**, 86 (2005)
193. Д.Огден. *В мире науки*, (1), 69 (2007)
194. R.E.Stoll. *Hydrocarbon Process.*, (December), 42 (2000)
195. Д.Ромм, Э.Фрэнк. *В мире науки*, (2), 82 (2007)
196. *Альтер. энергетика и экология*, (11), 216 (2007)
197. C.E.Thomas, B.D.James, F.D.Lomax Jr, I.F.Kuhn Jr. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 551 (2000)
198. L.J.Pettersson, R.Westerholm. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 243 (2001)

CATALYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN FROM METHANOL FOR MOBILE, STATIONARY AND PORTABLE FUEL CELL POWER PLANTS

B.N.Lukyanov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330-8269*

The main catalytic processes for hydrogen production from methanol are considered. Various schemes of fuel processors for hydrogen production for stationary, mobile and portable power plants based on fuel cells are analysed. The attention is focused on the design of catalytic reactors of fuel processors and the current state of the development of catalysts for methanol conversion, carbon monoxide steam conversion, and carbon monoxide selective oxidation. The prospects of using methanol in on-board fuel processors are evaluated.

Bibliography — 198 references.

Received 28th February 2007